



République Algérienne Démocratique & Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Ziane Achour – Djelfa

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département des Sciences de la Matière

MSIL *Materials Science and Informatics Laboratory*

N° d'Ordre :

PROPRIETES FONDAMENTALES ET LEUR DEPENDANCE DE LA COMPOSITION DU $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$: APPROCHE *ab initio*

Mémoire présenté par

Houssam HAILOUF

Pour l'obtention du grade de

Master

en : Physique des Matériaux

Soutenu le : devant la commission d'examen :

Dr Djamel Rahou	Président	Université de Djelfa	_____
Prof. Ahmed Gueddime	Encadreur	Université de Djelfa	_____
Dr Abdelkrim Naas	Examineur	Université de Djelfa	_____
Dr Assia Bouraiou	Examineur	Université de Djelfa	_____

Abstract

The structural, electronic and optical properties of zinc-blende $Cd_{1-x}Mn_xTe$ are determined using the full potential linearized augmented plane wave method within the density functional theory in the generalized gradient approximation (GGA) and the Wu-Cohen GGA for the structural properties and the GGA along with the modified Becke-Johnson GGA for the optoelectronic properties. Features such as the lattice constant, the bulk modulus and its pressure derivative are reported. The agreement between our calculated results and available experimental and theoretical data is generally good. Direct and indirect energy band gaps as a function of the Mn composition in the material of interest are presented and discussed. The material under investigation is found to remain a direct band gap semiconductor over all the alloy composition range (0–0.0625). Furthermore, the optical properties such as the dielectric function, the refractive index and the reflectivity have also been reported and analysed.

Résumé

Les propriétés structurales, électroniques et optiques du $Cd_{1-x}Mn_xTe$ dans la phase zinc-blende ont été déterminées moyennant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité avec les approximations GGA WC-GGA pour les propriétés structurales, et GGA et mBJ-GGA pour les propriétés optoélectroniques. Le paramètre de maille, le module de compression et sa dérivée par rapport à la pression sont rapportés. L'accord entre nos résultats calculés et les données expérimentales et théoriques disponibles est généralement bon. Les gaps direct et indirect du matériau sous investigation ont été présentés et discutés en fonction de la composition du Mn. Le matériau étudié reste à gap direct sur toute la gamme de composition (0–0.0625). En outre, les propriétés optiques comme la fonction diélectrique, l'indice de réfraction et la réflectivité ont été également rapportées et analysées.

خلاصة البحث

نتناول في هذا البحث بالدراسة الخصائص البنيوية و الإلكترونية و الضوئية لـ $Cd_{1-x}Mn_xTe$ في طور زنك بلند. باستعمال طريقة الأمواج المزدوجة الخطية FP-LAPW في إطار نظرية دالية الكثافة مع تقريبي التدرج المعمم GGA و WC-GGA بالنسبة للخصائص البنيوية و تقريبي GGA و mBJ-GGA بالنسبة للخصائص الإلكترونية والضوئية. وقد تمت دراسة و تحديد ثابت الشبكة و معامل الانضغاط الحجمي و مشتقه بالنسبة للضغط. وقد لاحظنا أن نتائجنا المتعلقة بالخصائص البنيوية على توافق جيد مع النتائج العملية النظرية والعملية المتوفرة. كما تناولنا بالبحث والتحليل مختلف الفواصل الطاقوية تبعاً لتركيز المنغنيز، ووجدنا أن المادة المدروسة تبقى ذات فاصل طاقي مباشر على طول مجال التركيز (0–0.0625). وعلاوة على هذا فحصنا الخصائص الضوئية مثل تابع العزل، وقرينة الانكسار، و معامل الانعكاس وحللنا كل ذلك.

Remerciements

Ce travail a été réalisé au *Materials Science and Informatics Laboratory* de l'Université Ziane Achour de Djelfa.

Je ne pense pas que quelques mots de remerciements puissent suffire pour exprimer le sentiment de profonde gratitude et de reconnaissance que j'éprouve à mon Directeur de Mémoire Monsieur *GUEDDIM AHMED*, Professeur à l'université de Djelfa pour m'avoir aidé, conseiller tout au long de notre formation, ainsi que pour sa patience et sa gentillesse.

Je remercie *Monsieur DJAMEL RAHOU*, Maître de conférence à l'université de Djelfa, pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury de ce mémoire.

Mes sincères remerciements sont adressés à Monsieur *ABDELKRIM NAAS*, Maître de conférence à l'université de Djelfa, ainsi qu'à Madame *ASSIA BOURAIYOU*, Maître de conférence à l'université de Djelfa, pour bien avoir voulu examiner le présent travail.

Par ailleurs, je veux exprimer mes remerciements à tous les membres de l'équipe «*Materials Informatics*» du *Materials Science and Informatics Laboratory* pour toutes l'aide et les conseils qu'ils m'ont prodigués le long de la réalisation de ce travail.

Enfin, nombreuses sont les personnes que je n'ai pas citées et que je voudrais remercier pour leur contribution à la réalisation de ce travail.

Houssam.

Table des matières

Liste des figures.....	<i>i</i>
Introduction.....	1
Références.....	3

CHAPITRE 1. SPINTRONIQUE ET SEMICONDUCTEURS MAGNETIQUES DILUES

1.1. Introduction.....	4
1.2. L'électronique de spin.....	5
1.2.1. La magnétorésistance géante (GMR).....	7
1.2.2. La magnétorésistance tunnel (TMR).....	8
1.2.3. Mémoires Magnétiques à Accès Aléatoires (MRAM).....	11
1.2.4. Applications de la spintronique... ..	12
1.2.5. Problèmes encourus liés au spin... ..	12
1.2.5.1. L'injection de spin	13
1.2.5.2. Transport de spin... ..	13
1.3. L'intégration de semiconducteurs dans la spintronique... ..	13
1.4. Les semiconducteurs magnétiques dilués (DMSs).....	15
1.4.1. Familles de semi-conducteurs magnétiques.....	15
1.4.1.1 Semiconducteurs où les éléments magnétiques forment un réseau périodique.....	15
1.4.1.2 Semiconducteurs où les éléments magnétiques substituent aléatoirement les cations (DMS).....	16
1.4.1.3. Les avantages des DMSs à base de semiconducteurs III-V et II-VI.....	17
1.4.2. Exemples de dispositifs DMS.....	18
1.4.2.1. SpinLed (Spin Light Emitting Diode).....	18
1.4.2.2. Manipulation électrique de l'aimantation.....	19
1.4.2.3. SpinFET (Spin Field Effect Transistor).....	19
1.5. (Cd, Mn) Te : un semiconducteur magnétique dilué.....	22

1.5.1. Interactions antiferromagnétiques (super-échange).....	23
1.5.2. Origine du ferromagnétisme.....	24
1.6. Conclusion.....	28
Références.....	29

CHAPITRE 2. THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE

2.1. Introduction.....	31
2.2. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT).....	31
2.2.1. Introduction : un problème à N-corps.....	32
2.2.2. L'approximation de Born-Oppenheimer.....	33
2.2.3. Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	34
2.2.4. Les équations de Kohn-Sham.....	35
2.2.5. La fonctionnelle d'échange-corrélation.....	36
2.2.5.1. L'approximation de la densité locale (LDA).....	37
2.2.5.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA).....	38
2.2.5.3. Les approximations de la densité locale (LSDA) et du gradient généralisé (GGA) avec polarisation du spin.....	39
2.2.5.4. Les approximations de la densité locale et du gradient généralisé avec la correction de Hubbard (LDA+U et GGA+U).....	39
2.2.6. Résolution des équations de Kohn-Sham.....	40
2.2.7. Le théorème de Bloch et les ondes planes.....	43
2.3. Conclusion.....	44
Références.....	45

CHAPITRE 3. RESULTATS ET DISCUSSIONS

3.1. Introduction.....	46
3.2. Approche computationnelle.....	46
3.3. Propriétés structurales.....	47
3.4. Propriétés électroniques.....	50
3.4.1. Structure des bandes d'énergie.....	50
3.4.2. Gaps d'énergie.....	55
3.5. Propriétés optiques.....	58
3.5.1. Fonction diélectrique.....	58
3.5.2. Indice de réfraction.....	62
3.5.3. Réflectivité.....	63
3.5.4. Coefficient d'absorption.....	65
3.6. Conclusion.....	65
Référence.....	66
Conclusion.....	68
Références.....	72

Liste des figures

Fig.	Titre	Page
1.1	Principe de fonctionnement de la magnétorésistance géante (a) Magnétisation parallèle et (b) Magnétisation antiparallèle.	8
1.2	Effet tunnel entre deux couches ferromagnétiques F1 et F2 séparées par une barrière isolante I du potentiel rectangulaire déformée par l'application d'une tension V.	10
1.3	architecture d'une mémoire MRAM constituée d'une matrice de jonctions tunnels magnétiques.	12
1.4	Représentation schématique du SpinFET	14
1.5	(a) Semiconducteurs où les éléments magnétiques forment un réseau périodique, (b) Semiconducteurs traditionnels sans éléments magnétiques, (c) Semiconducteurs magnétiques dilués où les éléments magnétiques sont répartis d'une manière aléatoire.	15
1.6	Diode électroluminescente SpinLED (Spin Light Emitting Diode).	18
1.7	Images de spectroscopie MOKE ($\lambda= 546\text{nm}$) à 80K.	19
1.8	Représentation schématique du SpinFET (Spin Field Effect Transistor).	20
1.9	(a) Polarisation circulaire des transitions optiques dans un puits quantique magnétique CdMnTe, (b) Structure de bandes sous champ magnétique d'un puits quantique contraint de CdMnTe.	26
2.1	Représentation du cycle auto-cohérent de résolution des équations de Kohn-Sham.	42
3.1	Paramètre de maille en fonction de la composition x pour $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ dans la phase B3.	49
3.2	Module de compression en fonction de la composition x pour $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ dans la phase B3.	49
3.3	Electron band structure for CdMnTe for various Mn compositions.	55
3.4	Gap d'énergie E_{Γ}^{\uparrow} pour les polarisations de spin (a) up et (b) down.	57
3.5	Gap d'énergie E_{Γ}^{\downarrow} pour les polarisations de spin (a) up et (b) down.	58
3.6	Partie réelle de la fonction diélectrique en utilisant l'approximation a) mBJ-GGA et b) GGA.	60
3.7	Partie imaginaire de la fonction diélectrique en utilisant l'approximation a) mBJ-GGA et b) GGA.	61
3.8	Indice de réfraction du $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ en utilisant l'approximation a) mBJ-GGA et b) GGA.	63
3.9	Réflexivité du $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ en utilisant l'approximation a) mBJ-GGA et b) GGA.	64
3.10	Coefficient d'absorption du $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ en utilisant l'approximation mBJ-GGA.	65

INTRODUCTION

La recherche permanente sur les technologies actuelles en vue d'améliorer la miniaturisation ainsi que la rapidité des composants met aujourd'hui en évidence les limites de l'électronique classique. C'est pourquoi de plus en plus de projets étudient une nouvelle sorte d'électronique : la spintronique ou électronique de spin, qui utilise le spin des électrons pour traiter ou stocker des informations.

Aujourd'hui, l'électronique de spin est à la recherche de nouveaux matériaux permettant de répondre à un certain nombre de défis technologiques qui conditionnent la réalisation de nouveaux dispositifs. Parmi eux, les semiconducteurs magnétiques dilués (DMSs) font désormais l'objet de nombreuses études et c'est l'objet de notre étude.

Les semiconducteurs magnétiques dilués (DMSs) sont des matériaux basés sur des semiconducteurs typiques comme le CdTe, le GaAs ou l'InAs dans lesquels une fraction des cations non magnétiques est remplacée par des ions magnétiques (Mn, Fe, Co) [1,2]. Ceci conduit à des propriétés électroniques, optiques, magnéto-optiques inhabituelles avec la possibilité de pouvoir modifier le gap du matériau [3,4]. L'on prévoit que les DMSs joueraient un rôle inédit aussi bien dans le domaine interdisciplinaire de la science des matériaux que dans celui de l'électronique du futur.

Dans le présent travail, nous nous proposons d'étudier les propriétés fondamentales de l'alliage ternaire DMS $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, dans sa phase zinc-blende, de potentielle application en spintronique. Nous examinerons également la dépendance de ces propriétés de la composition x du Mn prise dans la gamme 0-0.0625 correspondant à un régime de dilution. Nous nous intéresserons aux propriétés structurales ; le paramètre de maille à l'équilibre, le module de compression ainsi que sa dérivée par rapport à la pression, tous en

fonction de la composition x dans l'intervalle 0-6.25%. Nous explorerons ensuite les propriétés optoélectroniques comme les différents gaps d'énergie E_{Γ}^{Γ} et E_{Γ}^X , la fonction diélectrique avec ses deux parties réelles et imaginaire, l'indice de réfraction, la réflectivité ainsi que le coefficient d'absorption. Nos investigations théoriques seront entreprises moyennant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [5,6] en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) [7]. Pour le traitement du potentiel d'échange-corrélation, on utilisera les approximations GGA et WC-GGA [8,9] pour le calcul des propriétés structurales, et les approximations GGA et mBJ-GGA [10] pour la détermination des propriétés électroniques et optiques.

Le présent mémoire est organisé comme suit :

Dans le chapitre 1, on introduit succinctement la spintronique : les notions de bases, les applications et les matériaux usités. Le cadre théorique dans lequel cette étude a été menée sera exposé dans le chapitre 2. Enfin, dans le chapitre 3 seront présentés et discutés les principaux résultats obtenus.

REFERENCES

- [1] R. C. Ashoori, *Nature* 379 (1996) 413.
- [2] H. Ohno, *Science* 281 (1998) 951.
- [3] M. Nirman, L. Brus, *Accounts of chemical research* 32 (1999) 407.
- [4] S. A. Wolf, D. D. Awschalom, R. A. Buhrman, J. M. Daughton, S. von Molnár, M. L. Roukes, A. Y. Chtchelkanova, D. M. Treger, *Science* 294 (2001) 1488.
- [5] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136 (1964) 864.
- [6] W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev. A* 140 (1965) 1133.
- [7] J.C. Slater, *Adv. Quant. Chem.* 1 (1994) 5564.
- [8] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [9] Z. Wu, R.E. Cohen, *Phys. Rev. B* 73 (2006) 235116.
- [10] [10] F. Tran, P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009) 226401.

Chapitre 1

SPINTRONIQUE ET SEMICONDUCTEURS MAGNETIQUES DILUES

1.1. Introduction

La recherche permanente sur les technologies actuelles en vue d'améliorer la miniaturisation ainsi que la rapidité des composants met aujourd'hui en évidence les limites de l'électronique classique. C'est pourquoi de plus en plus de projets étudient une nouvelle sorte d'électronique : la spintronique ou électronique de spin, qui utilise le spin des électrons pour traiter ou stocker des informations.

L'électronique utilise les propriétés des électrons, particules élémentaires découvertes par Joseph John Thomson en 1897. L'électron est caractérisé aussi par un spin. La notion de spin de l'électron fut découverte en 1921 grâce à l'expérience de Stern et Gerlach qui permit de quantifier la composante du moment magnétique d'un atome.

La spintronique se propose d'utiliser le spin de l'électron en plus de sa charge pour guider les électrons et créer des courants. Dans les années 30, Sir Nevill Mott, prix Nobel de physique en 1977, a émis l'idée que le spin de l'électron intervient dans la conduction électrique. Cette idée fut reprise par Albert Fert qui montra l'influence du spin sur la mobilité des électrons dans des métaux magnétiques comme le fer et le nickel. Cependant les chercheurs se heurtaient à un problème dans de tels matériaux ; le spin de l'électron ne reste stable que sur une distance de l'ordre de 0,1 μm en moyenne et au-delà il s'inverse. Cette distance est appelée distance de relaxation du spin.

Il a donc fallu attendre l'arrivée de techniques de dépôt sous ultravide comme l'épithaxie par jets moléculaires (MBE) au milieu des années 80 pour pouvoir mettre en

évidence la spintronique. Il est désormais possible de faire passer des électrons au travers de couches minces de métal ayant une épaisseur de l'ordre du nanomètre sans que leur spin ne s'inverse.

Albert Fert et ses collaborateurs ont ainsi pu mettre en évidence la magnétorésistance géante (GMR) en 1988. Son utilisation a permis d'augmenter les capacités de stockage des disques durs des ordinateurs. Albert Fert et Peter Grünberg se sont ainsi vu décerner le prix Nobel de physique en 2007 pour leur découverte.

Aujourd'hui, l'électronique de spin est à la recherche de nouveaux matériaux permettant de répondre à un certain nombre de défis technologiques qui conditionnent la réalisation de nouveaux dispositifs. Parmi eux, les semiconducteurs magnétiques dilués (DMSs) font désormais l'objet de nombreuses études et c'est l'objet de notre étude.

1.2. L'électronique de spin

L'électronique classique, est basée sur le contrôle du courant de charges. Les composants, des plus simples (amplificateurs, filtres, etc. aux plus complexes (mémoires, microprocesseurs), sont réalisés avec des matériaux semiconducteurs, majoritairement le silicium. Les phénomènes physiques à l'origine des fonctionnalités obtenues mettent en jeu des processus complexes d'injection et de recombinaison des porteurs (électrons et trous) dans le matériau semiconducteur, dont les caractéristiques varient localement par dopage ou par la réalisation d'hétérostructures en multicouches. Or, d'après le théorème d'Ampère, les électrons, charges électriques en mouvement de rotation sur elles-mêmes, possèdent également un moment magnétique propre appelé moment de spin. Dans les métaux usuels (cuivre, aluminium, ...), ce moment de spin ne joue aucun rôle. Dans les matériaux magnétiques, par contre, le spin des électrons peut être utilisé en plus de la charge électrique comme facteur discriminant des porteurs électriques.

Dans un matériau non magnétique, qu'il soit métallique, isolant ou semiconducteur, le nombre d'électrons de spin up et de spin down est le même. Dans un matériau magnétique, par contre, ce nombre est différent, ce qui donne lieu à l'apparition d'un moment magnétique macroscopique non nul. L'asymétrie du spin des porteurs du courant est la première brique de base de la spintronique.

Tandis que l'électronique classique guide les électrons en exerçant une force sur leur charge électronique, l'électronique de spin les guide en agissant sur leur spin.

Dans un métal, le mouvement des électrons est freiné par la diffusion due aux impuretés du réseau, aux défauts (dislocations, joints de grain, ...) et aux excitations collectives (phonons, magnons) : c'est l'origine de la résistance électrique. En première approximation, lors des collisions et autres diffusions subies par les électrons lors du passage du courant, la probabilité de diffusion avec retournement du spin est négligeable. En d'autres termes, le spin des électrons est, en première approximation, conservé. On peut donc considérer que les deux espèces électroniques (électrons de spin up et de spin down) conduisent le courant en parallèle: c'est l'approximation de Mott [1], la deuxième brique de base de la spintronique.

Par ailleurs, dans un matériau magnétique, la densité d'états pour les électrons de spin "up" et "down" est différente. Cela va donc influencer la probabilité de diffusion selon que le spin des électrons conducteurs du courant est parallèle ou antiparallèle à l'aimantation macroscopique locale. Cette propriété, appelée diffusion dépendant du spin, est la troisième brique de base de la spintronique.

Enfin, lorsque le courant est injecté d'un matériau magnétique vers un matériau non magnétique, un désaccord apparaît à l'interface puisque le nombre d'électrons de spin up et de spin down est différent dans le métal magnétique alors qu'il est identique dans le métal non magnétique. Le système doit donc passer d'un état de déséquilibre de spin vers un état d'équilibre de spin, ce qui induit l'apparition d'une zone de transition dans laquelle l'asymétrie de spin décroît progressivement. La faible probabilité des diffusions avec renversement du spin, conduit à une longueur de transition, appelée longueur de diffusion de spin. Cet effet d'accumulation de spin est la quatrième brique de base de la spintronique.

Ces quatre propriétés originales de la spintronique ont été observées dans des hétérostructures alternant métaux magnétiques, non magnétiques, isolants et semi-conducteurs. Une description de certains effets caractéristiques comme la magnétorésistance géante (GMR) ou la magnétorésistance tunnel (TMR) permet d'appréhender toutes ces notions.

1.2.1. La magnétorésistance géante (GMR)

Le principe de fonctionnement d'une GMR est basé sur un empilement de multicouches métalliques, ferromagnétiques et non magnétiques, par exemple de Fe et Cr [2,3]. Un changement de résistance important est observé lorsque sous l'effet d'un champ magnétique extérieur, les aimantations macroscopiques des couches magnétiques successives, basculent d'un état antiparallèle à un état parallèle aligné.

Afin d'illustrer le principe de fonctionnement de l'effet GMR, on considère deux configurations caractérisées par un empilement de deux couches ferromagnétiques à magnétisation parallèle (Fig.1.1.a) et antiparallèle (Fig. 1.1.b) séparées par une couche conductrice non-magnétique [4]. Les électrons qui participent à la conduction électrique peuvent avoir un spin parallèle (majoritaire \uparrow) ou opposé (minoritaire \downarrow) par rapport à l'aimantation des couches. Les trajectoires des électrons sont déterminées par leur spin car les phénomènes de diffusion sont forts dans le cas d'un spin opposé à la magnétisation et plus faible dans le cas contraire. Dans la configuration avec des couches à magnétisation parallèle les électrons de spin majoritaire (e^{up}) passent à travers la structure presque sans diffusion (flèche verte), tandis que les électrons de spin minoritaire (e^{down}) sont plus fortement diffusés (flèche rouge). Dans la configuration antiparallèle, les électrons sont tous diffusés et donc la résistance de la structure est plus élevée.

Dans le cas d'absence de champ magnétique extérieur, les axes d'aimantation des couches ferromagnétiques successives sont opposés et la résistance est maximale alors qu'en présence d'un champ magnétique, les axes d'aimantation des couches ferromagnétiques s'alignent progressivement dans l'axe du champ magnétique appliqué et la résistance électrique de la structure diminue.

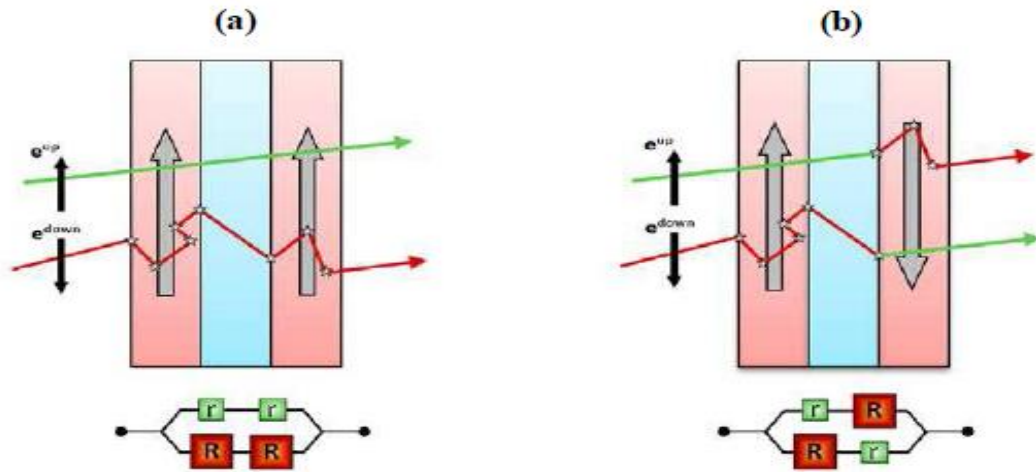


Fig. 1.1. Principe de fonctionnement de la magnétorésistance géante.
 (a) Magnétisation parallèle et (b) Magnétisation antiparallèle.

1.2.2. La magnétorésistance tunnel (TMR)

Un effet similaire à la magnétorésistance géante, appelé magnétorésistance tunnel (TMR) a été observé dans des systèmes constitués de deux électrodes ferromagnétiques (couche libre et couche piégée) séparées par une fine couche isolante (appelée barrière tunnel) dont l'épaisseur est de l'ordre du nanomètre. La couche piégée joue le rôle de couche de référence, son aimantation étant figée soit par couplage avec une couche fortement antiferromagnétique, soit du fait de son caractère magnétique plus dur (champ coercitif plus élevé). L'autre couche ferromagnétique conserve la possibilité de changer son orientation selon celle du champ magnétique appliqué.

En 1975, après les premières expériences de Tedrow et *al.* Sur le transport tunnel dépendant du spin [5], Jullière [6] observe la magnétorésistance tunnel dans une tricouche Fe/GeO_x/Co (GeO_x; oxyde de germanium amorphe) à basse température. L'effet disparaît par application d'une faible tension ou par élévation de la température.

S'inspirant du travail de ses prédécesseurs, Jullière a développé un modèle basé sur deux hypothèses pour rendre compte de cette TMR. La première hypothèse est que le spin de l'électron est conservé lors du transport tunnel. La seconde est que la probabilité de transmission des électrons à travers la barrière est proportionnelle à la densité d'états au niveau de Fermi dans l'électrode réceptrice. Le nombre d'électrons candidats au passage est proportionnel à la densité d'états au niveau de Fermi dans l'électrode émettrice. Le

courant pour chaque canal de spin est donc proportionnel au produit des densités d'états au niveau de Fermi des deux électrodes.

La Fig. 1.2 est une représentation schématique du modèle de Jullière. Les densités d'états des électrons de spins majoritaire et minoritaire (n_{\uparrow} et n_{\downarrow}) sont représentées par des paraboles décalées en énergie. Ce décalage en énergie induit ce que Jullière définit comme la polarisation P des matériaux ferromagnétiques [6]:

$$P = \frac{n_{\uparrow} - n_{\downarrow}}{n_{\uparrow} + n_{\downarrow}} \quad (1.1)$$

Dans une configuration parallèle des aimantations des deux matériaux ferromagnétiques, la densité d'état au niveau de Fermi des électrons de spin majoritaire est importante dans l'électrode émettrice F_1 et dans l'électrode réceptrice F_2 . La résistance correspondante est donc faible r_{\uparrow} pour ce canal de spin, alors que la densité d'état au niveau de Fermi des électrons de spin minoritaire est faible dans les deux électrodes, la résistance tunnel R_{\downarrow} dans ce cas est importante. Par conséquent, le courant est principalement dû au canal de spin majoritaire. La résistance globale de la jonction tunnel magnétique dans l'état parallèle est donnée par [6]:

$$R_{\uparrow\uparrow} = \frac{r_{\downarrow} \cdot R_{\uparrow}}{r_{\downarrow} + R_{\uparrow}} \quad (1.2)$$

Dans la configuration d'aimantations antiparallèles, la densité d'état au niveau de Fermi des électrons de spin majoritaire ou minoritaire est faible soit dans l'électrode émettrice F_1 soit dans l'électrode réceptrice F_2 . Les deux canaux conduisent de façon équivalente et globalement plus faible que dans le cas d'aimantations parallèles. Par conséquent, les résistances tunnel des électrons de spins majoritaires R_{\uparrow} et spins minoritaires R_{\downarrow} sont moyennes. La résistance totale de la jonction tunnel magnétique dans l'état antiparallèle est [6]:

$$R_{\uparrow\downarrow} = \frac{R_{\downarrow} \cdot R_{\uparrow}}{R_{\downarrow} + R_{\uparrow}} \quad (1.3)$$

La faible résistance r_{\uparrow} rend $R_{\uparrow\uparrow}$ plus faible que $R_{\uparrow\downarrow}$. Un changement de configuration des aimantations d'un état parallèle vers un état antiparallèle entraîne donc un changement de courant électrique à travers la barrière tunnel.

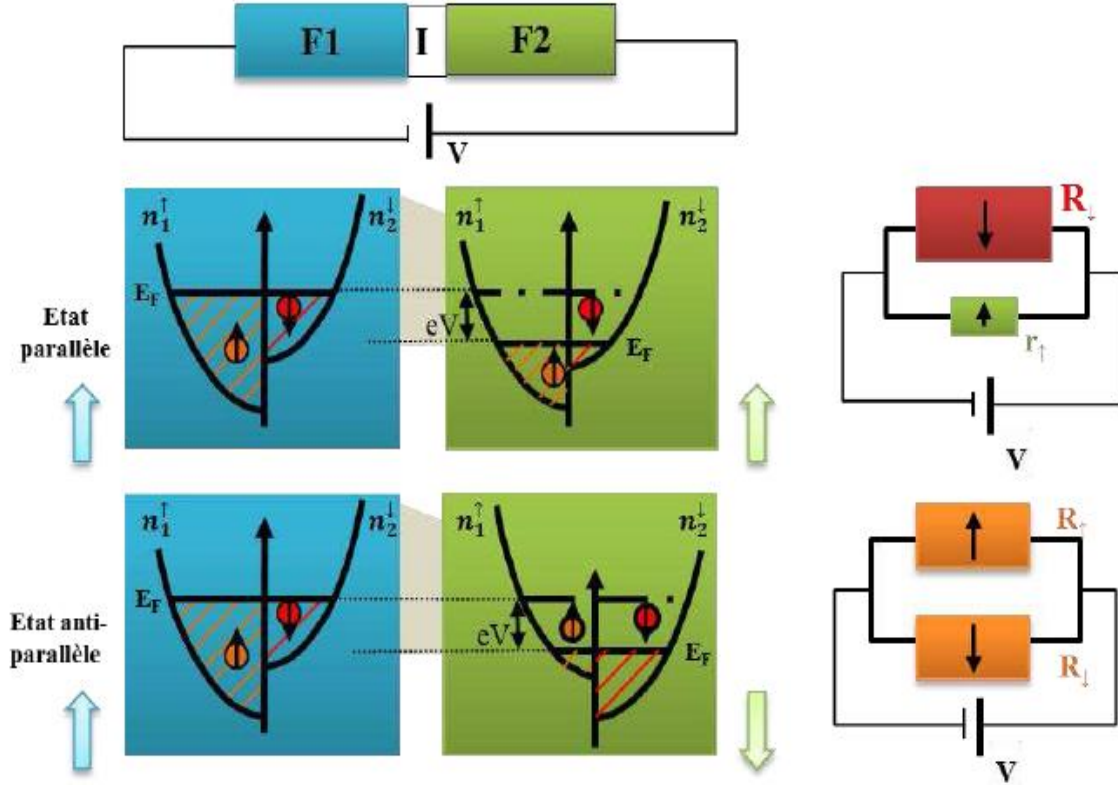


Figure 1.2. Effet tunnel entre deux couches ferromagnétiques F1 et F2 séparées par une barrière isolante I du potentiel rectangulaire déformée par l'application d'une tension V.

La magnétorésistance tunnel est définie comme la variation relative de la résistance du système entre ses deux valeurs extrêmes:

$$TMR = \frac{R_{\uparrow\downarrow} - R_{\uparrow\uparrow}}{R_{\uparrow\uparrow}} = \frac{G_P - G_{AP}}{G_{AP}} = \frac{(n_1^{\uparrow} n_2^{\uparrow} + n_1^{\downarrow} n_2^{\downarrow}) - (n_1^{\uparrow} n_2^{\downarrow} + n_1^{\downarrow} n_2^{\uparrow})}{n_1^{\uparrow} n_2^{\downarrow} + n_1^{\downarrow} n_2^{\uparrow}} = \frac{2P_1 P_2}{1 - P_1 P_2} \quad (1.4)$$

Où G est la conduction électrique de la jonction (G_P : configuration d'aimantations parallèle et G_{AP} : configuration d'aimantations antiparallèle), n_i^{\uparrow} et n_i^{\downarrow} avec $i = 1$ ou 2 représentent les densités d'états des électrons de spin majoritaire et minoritaire dans chaque électrode et P_j avec $j = 1$ ou 2 est la polarisation du courant dans chacune des électrodes au niveau de Fermi. Cette quantité est sans dimension et s'exprime couramment en %.

Après plusieurs tentatives, ce n'est que vingt ans plus tard, en 1995 que Moodera et *al.* [7] ont pu observer une TMR conséquente à température ambiante mesurée sur une jonction de type CoFe/Al₂O₃/Co ou NiFe/Al₂O₃/Co. La TMR atteinte est 11.8% à 295 K.

1.2.3. Mémoires Magnétiques à Accès Aléatoires (MRAM)

La magnéto-résistance tunnel a rapidement trouvé des applications dans le stockage magnétique. Il est possible de fabriquer des matrices de jonctions (TMR) de taille submicronique pour coder l'information par une série de 0 et de 1 : état « 0 » correspond à la configuration parallèle (résistance faible) et état « 1 » correspond à la configuration antiparallèle (résistance forte). En pratique, plus la différence entre les deux niveaux de résistance est élevée, plus la lecture de l'état est rapide. La non-volatilité de ces systèmes magnétiques et la démonstration d'écriture sub-nanoseconde permettent d'envisager leur utilisation en tant que mémoire de stockage d'une grande fiabilité et de support pour le traitement de données logiques. De tels systèmes sont appelés MRAM.

La Fig. 1.3 représente l'architecture des MRAM : une jonction tunnel magnétique connectée en série avec un transistor de sélection, une ligne de bit et une ligne de mot. L'écriture est effectuée en fermant le transistor et en faisant passer des courants à travers la ligne de bit et la ligne de mot qui se croisent au niveau du point mémoire adressé. On crée ainsi deux champs magnétiques orthogonaux au niveau de la jonction. Ces deux champs sont suffisants pour changer l'orientation de la couche libre. Chaque champ magnétique pris indépendamment ne permet pas le renversement de l'aimantation de la couche libre car le champ magnétique créé à l'intersection des deux courants doit être supérieur au champ coercitif de la couche libre.

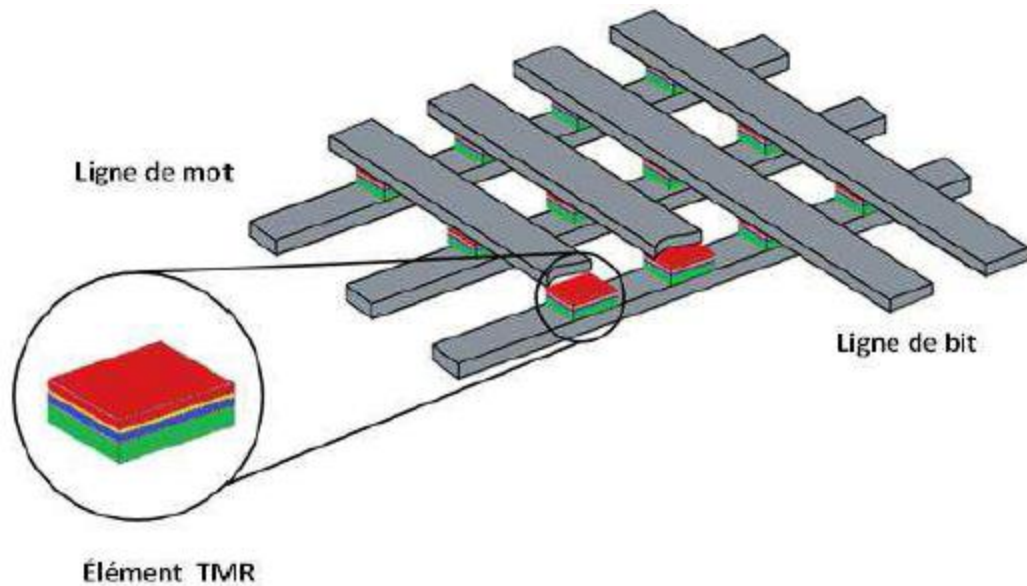


Fig. 1.3. architecture d'une mémoire MRAM constituée d'une matrice de jonctions tunnel magnétiques [8].

Le principe de lecture d'un bit est de faire circuler un courant entre une ligne de mot et une ligne de bit. La mesure de la résistance ainsi obtenue correspond à l'état de résistance faible ou fort. Cependant, en appliquant une tension entre deux lignes, un ensemble de chemins possibles pour le courant traversant une ou plusieurs jonctions tunnel magnétiques se superposent. Pour éviter ce problème de lecture, un transistor en série a été ajouté avec chaque cellule pour pouvoir les adresser chacune individuellement lors de la lecture.

1.2.4. Applications de la spintronique

L'application de la spintronique la plus utilisée industriellement est ce que l'on appelle une vanne de spin. C'est ce qui permet aux têtes de lecture des disques durs actuels (codant les 0 et les 1) de la surface d'un disque dur. Cependant, d'autres applications sont d'ores et déjà en voie d'industrialisation. Comme nous avons vu la GMR, TMR et La MRAM (pour Magnetic Random Access Memory) par exemple, permet de stocker de l'information de manière non volatile grâce au même type d'empilement, mais en remplaçant la couche non magnétique par une couche d'isolant. On obtient alors une jonction tunnel magnétique dont l'état permet de stocker un bit d'information.

1.2.5. Problèmes encourus liés au spin

Après cette courte introduction sur les principes fondamentaux de la spintronique et ses applications, il existe néanmoins des problématiques soulevées par cette spintronique.

1.2.5.1. L'injection de spin

Rapidement après les débuts de l'électronique de spin, la problématique de la création de courants polarisés en spin dans un semiconducteur s'est imposée comme un point clé pour les développements futurs de la discipline. Pour générer un déséquilibre entre les populations de porteurs de spin up et down dans un semiconducteur, on peut distinguer deux approches : l'injection par pompage optique et l'injection électrique. Une troisième approche consiste à générer directement dans le semiconducteur un pur courant diffusif de spin par effet Hall de spin [9].

1.2.5.2. Transport de spin

Au-delà de l'injection de spin, le transport de spin à travers une barrière tunnel est également un challenge important. La limitation majeure dans ce cas est la qualité des interfaces et le désaccord des structures électroniques entre électrode ferromagnétique et barrière isolante. Dans les semiconducteurs ferromagnétiques, ou théoriquement tous les moments magnétiques sont alignés dans la même direction, le courant de conduction est théoriquement fortement polarisé en spin. Les semiconducteurs magnétiques dilués apportent donc une double compétence, à la fois une polarisation maximale et une solution pour l'injection de spin en permettant l'utilisation exclusive de semiconducteur comme électrode et barrière.

1.3. L'intégration de semiconducteurs dans la spintronique

La spintronique s'est largement développée, en particulier dans les domaines de l'enregistrement magnétique et des mémoires magnétiques intégrées. De nombreux chercheurs voient dans l'extension de la spintronique au domaine des semiconducteurs un potentiel de développement encore plus prometteur. En effet, l'exploitation du spin de l'électron dans des structures hybrides métal/semiconducteur ouvre un champ d'application totalement nouveau. La spintronique dans les semiconducteurs a plusieurs intérêts : une longueur de cohérence de spin plus élevée par rapport aux métaux et en plus un seul composant pourrait combiner la détection de l'information (stockage dans une mémoire MRAM), son traitement (par manipulation des spins) et sa transmission (du magnétique vers optique).

Il s'ouvrira alors un vaste champ de possibilités, comme par exemple la réalisation d'un transistor de spin à effet de champ (SpinFET : Spin Field Effect Transistor), (Fig.1.4)

comme décrit par Datta et Das [10]. Ce dispositif est constitué d'une source et d'un drain en matériau ferromagnétique de moments magnétiques parallèles séparés par un canal constitué d'une hétérostructure semiconductrice formant un gaz d'électrons libres bidimensionnel. La source (injecteur de spin) injecte des électrons spin-polarisés dans le canal vers le drain (détecteur de spin). Une tension de grille crée dans le canal un champ électrique qui va provoquer ou non la rotation des spins électroniques par le phénomène de précession de Rashba [11]. Cet effet rend ce dispositif particulièrement intéressant. En effet, Il est possible de faire précesser les spins jusqu'à ce qu'ils soient parallèles ou antiparallèles à la direction de l'aimantation de l'électrode de drain. Ainsi, si les spins des porteurs injectés restent orientés dans le sens de l'aimantation de la source et du drain, le courant passe (le transistor est ON), alors que dans le cas contraire le courant est plus faible (le transistor est OFF). Une oscillation du courant est ainsi observée en fonction de la tension de grille. Un tel dispositif n'a pas encore été réalisé expérimentalement et reste un des principaux défis de la recherche en spintronique.

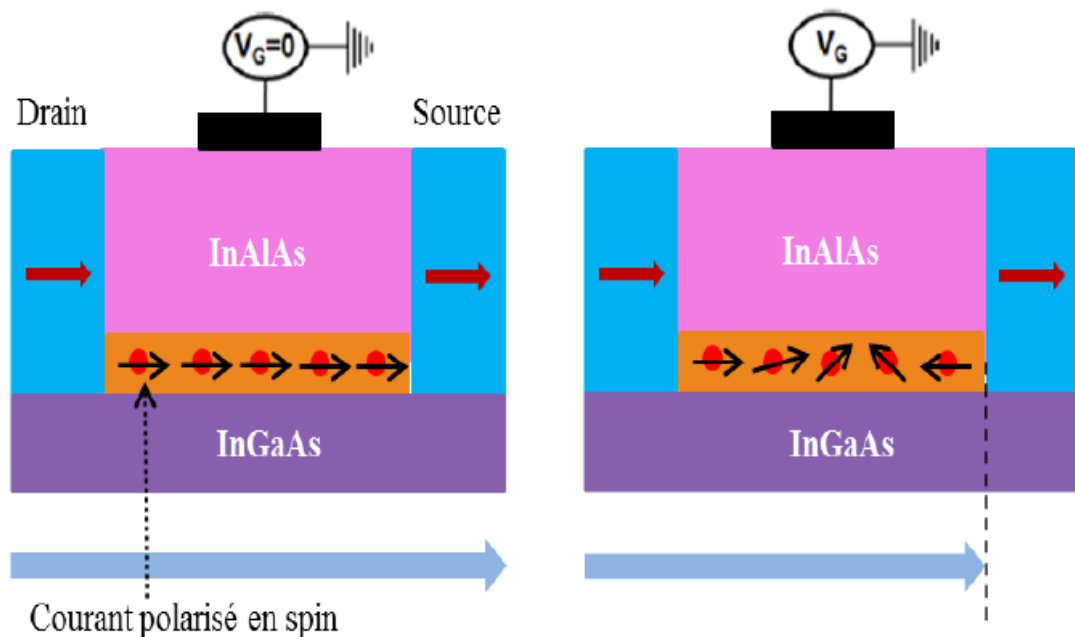


Fig. 1.4. Représentation schématique du SpinFET.

Le transistor à spin, quoiqu'assez intéressant sur le plan théorique, pose de nombreux problèmes en terme de réalisation. L'un des obstacles et non des moindres est le problème de l'injection de spin dans le canal de conduction car il est extrêmement difficile d'injecter efficacement des courants polarisés en spin dans un semiconducteur à partir d'un

métal ferromagnétique. Les problèmes liés à l'injection de spin sont cruciaux pour la fabrication de dispositifs pour la spintronique basée sur les semiconducteurs.

1.4. Les semiconducteurs magnétiques dilués (DMSs)

Un semiconducteur magnétique dilué est un semiconducteur dans lequel une certaine quantité d'atomes du semiconducteur hôte est substitué par des atomes portant un moment magnétique. La combinaison des propriétés électroniques et optiques des semiconducteurs avec les propriétés magnétiques d'un matériau ferromagnétique donne naissance à la possibilité d'intégrer dans un seul dispositif des fonctionnalités optiques, électroniques et magnétiques. C'est une des thématiques en plein essor dans le domaine de l'électronique de spin.

1.4.1. Familles de semi-conducteurs magnétiques

Les semiconducteurs magnétiques peuvent être divisés en deux familles distinctes : les semiconducteurs où les éléments magnétiques forment un réseau périodique et les semiconducteurs magnétiques dilués où les éléments magnétiques sont repartis d'une manière aléatoire.

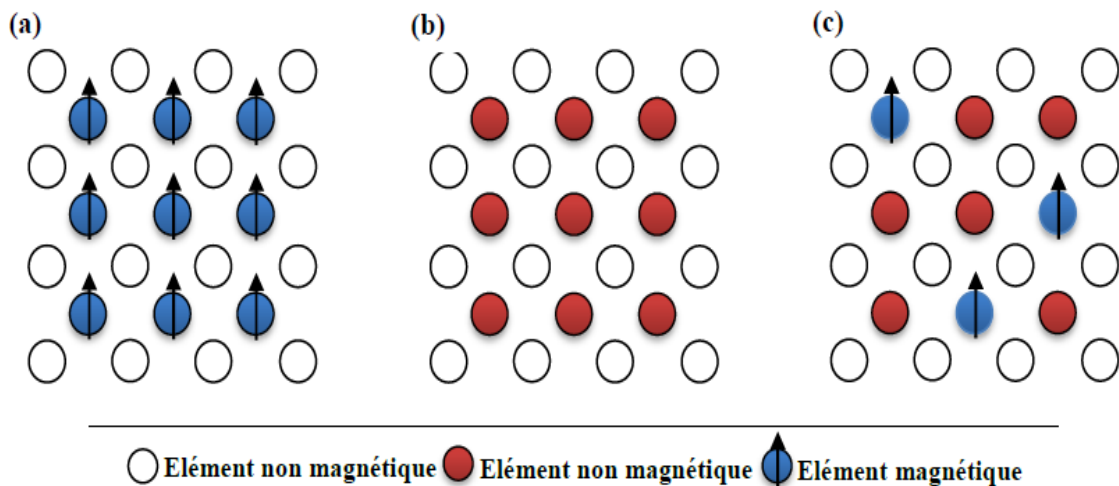


Fig. 1.5. (a) Semiconducteurs où les éléments magnétiques forment un réseau périodique, (b) Semiconducteurs traditionnels sans éléments magnétiques, (c) Semiconducteurs magnétiques dilués où les éléments magnétiques sont répartis d'une manière aléatoire.

1.4.1.1 Semiconducteurs où les éléments magnétiques forment un réseau périodique

Cette classe est constituée de matériaux semiconducteurs dans lesquels une grande quantité d'éléments magnétiques (métaux de transitions ou terres rares) est introduite de

sorte que les atomes magnétiques s'ordonnent sur un réseau périodique formant avec les atomes de la matrice un réseau cristallin défini (Fig. 1.5.a) et donc une phase parfaitement définie. Ces matériaux sont parfois appelés CMSs (Concentrated Magnetic Semiconductors). Les principaux représentants de cette famille sont des chalcogénures (CdCr_2Se_4 [12,13], FeCr_2S_4 [14], EuO [15]) et certaines manganites.

Cependant, la structure cristalline de ces matériaux est très différente des semiconducteurs conventionnels, ce qui rend leur intérêt d'intégration dans les filières existantes de la microélectronique (Si, GaAs) limité.

I.4.1.2 Semiconducteurs où les éléments magnétiques substituent aléatoirement les cations (DMS)

En fonction de la matrice semiconductrice hôte nous distinguerons plusieurs types de DMSs (Fig.1.5.c) :

- le type III-V où l'on trouve entre autres le GaMnAs et l'InMnAs.
- le type IV à base de Si ou de Ge dopés au Cr, Mn, Ni ou Fe.
- le type IV-VI comme le $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Mn}_y\text{Te}$.
- le type II-VI comme le ZnTMO et le CdTMTe (TM = ion de la série des métaux de transition).
- Les oxydes semiconducteurs tels que le TiO_2 , SnO_2 et HfO_2 .

Les DMSs II-VI, essentiellement tellurure et séléniure dopés au manganèse ($A_{1-x}^{\text{II}}Mn_xB^{\text{VI}}$ où $A^{\text{II}} = \text{Zn, Cd, Hg}$ et $B^{\text{VI}} = \text{Se, Te}$), ont été intensivement étudiés au cours des années 70 et 80 [15]. Les propriétés magnétiques de ces matériaux sont dominées par les interactions de super-échange antiferromagnétiques entre les spins localisés. Ceci induit un caractère paramagnétique, antiferromagnétique ou verre de spin selon la concentration d'ions magnétiques incorporés. Les progrès des techniques de croissance et notamment le meilleur contrôle du dopage de ces semiconducteurs ont permis de mettre en évidence une phase ferromagnétique induite par les porteurs (trous) itinérants [17,18]. Actuellement les études se concentrent prioritairement sur les propriétés magnétiques, électriques et optiques d'hétérostructures (par exemple puits quantiques, diodes p-i-n) et sur les semiconducteurs ferromagnétiques à température ambiante ($\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$, $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$) [19-20]. Dans les DMS IIVI (CdTe , ZnSe , ...), les ions magnétiques sont isoélectriques.

Donc, ils ne changent pas les propriétés électriques du semiconducteur. Par conséquent, les propriétés magnétiques et le dopage sont alors découplés.

Les DMS III-V (essentiellement dopés au manganèse) font l'objet de nombreux travaux. Le premier composé étudié en couche mince fut l'arséniure d'indium dopé au Mn. Le groupe de H. Ohno a reporté en 1989 l'existence d'une phase homogène d' $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ ferromagnétique [21], puis ils ont montré en 1992 que le ferromagnétisme était induit par les trous [22]. Ces deux publications ont encouragé de nombreux groupes à étudier les semiconducteurs III-V dopés au Mn et notamment le composé $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ qui fait l'objet de nombreuses études expérimentales et théoriques depuis 1996 [23]. Mais la température de Curie est la limitation majeure de ces DMSs. En effet, la température observée la plus élevée qui est celle du GaMnAs élaboré par épitaxie par jet moléculaire (MBE) n'est que de l'ordre de 173 K [24].

Dans les DMSs III-V composés de manganèse, les ions magnétiques divalents Mn^{2+} sont accepteurs. Le couplage ferromagnétique véhiculé par les porteurs est dominant. Le caractère magnétique et le dopage sont totalement liés, ce qui constitue un inconvénient pour l'étude et la compréhension de ces systèmes.

1.4.1.3. Les avantages des DMSs à base de semiconducteurs III-V et II-VI

Ces matériaux sont très présents dans les recherches sur l'électronique de spin car ils possèdent quelques avantages intrinsèques : grands temps de vie (jusqu'à 100 ns) des porteurs polarisés permettant leur transport sur plusieurs centaines de nanomètres ; forte efficacité dans la polarisation et l'injection de spins ; localisation des porteurs au sein d'hétérostructures dans des puits quantiques ou des boîtes quantiques. Ajoutons à cela toutes les possibilités qu'ouvre l'ingénierie des bandes sur ces matériaux : ajustement du gap, du paramètre de maille et des contraintes, en fonction des besoins. Ces matériaux ont également quelques propriétés magnétiques intéressantes :

- l'existence, au-delà de la température ambiante d'une phase ferromagnétique.
- l'importance de leur facteur de Landé, qui quantifie le couplage entre les propriétés de spin et le champ magnétique extérieur, assure un splitting Zeeman conséquent. Les propriétés dépendantes du spin, telles que la rotation de Faraday géante sont ainsi amplifiées et un champ magnétique assez faible peut suffire pour polariser totalement les porteurs au niveau de Fermi.

1.4.2. Exemples de dispositifs DMS

1.4.2.1. SpinLed (Spin Light Emitting Diode)

L'un des exemples d'injection et de détection de spin est la SpinLED, constituée d'un injecteur en matériau ferromagnétique qui injecte des porteurs polarisés en spin dans un puits quantique. La polarisation du spin est obtenue uniquement sous champ magnétique et à basse température. Cela mène à l'émission de la lumière polarisée circulairement, provenant de la recombinaison des électrons polarisés en spin avec les trous non-polarisés. L'injecteur de spin peut être réalisé en semiconducteur magnétique dilué. La Fig. 1.6 montre le schéma d'un tel dispositif [25]. Des trous spin-polarisés sont injectés via un semiconducteur magnétique GaMnAs. Un courant spin-polarisé est véhiculé dans la couche non-magnétique GaAs jusqu'au puits quantique InGaAs où les trous polarisés se recombinent avec les électrons de même spin provoquant l'émission de photons polarisés circulairement. Le fonctionnement de ce type de structure marche en l'absence de champ magnétique pour des températures inférieures à 110 K qui est la température de Curie du GaMnAs. D'autres types de dispositifs ont aussi été réalisés avec un semiconducteur II-VI tel que ZnMnSe sous champ magnétique intense et basse température pour aligner les spins des ions Mn [26].

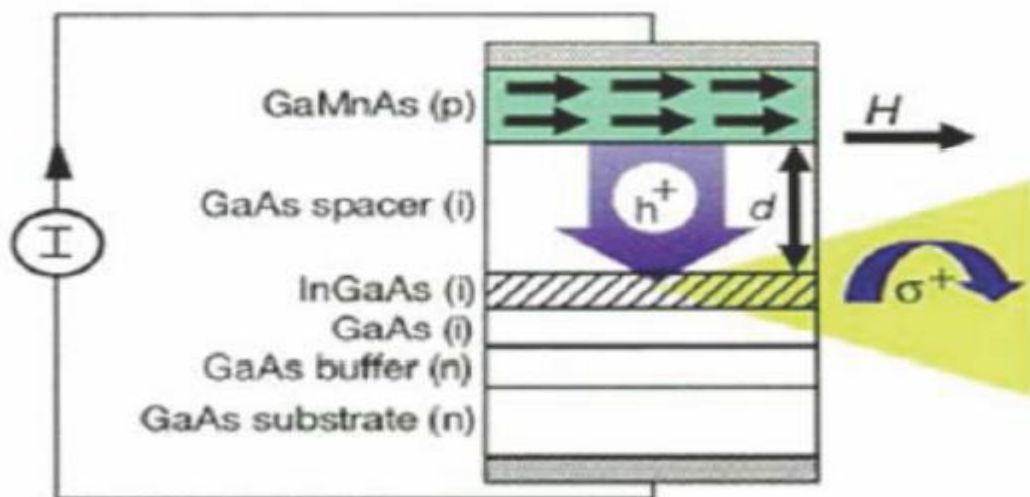


Fig. 1.6. Diode électroluminescente SpinLED (Spin Light Emitting Diode).

1.4.2.2. Manipulation électrique de l'aimantation

Une autre utilisation de la spintronique peut être le stockage d'information magnétique. Un dispositif fut réalisé par M. Yamanouchi [27] où des parois de domaines magnétiques ont pu être déplacées à travers un courant électrique polarisé en spin dans un DMS. L'intérêt est la réduction de la densité du courant de deux à trois ordres de grandeur jusqu'à 10^5 A.cm^{-2} comparé aux métaux pour le renversement de l'aimantation dans une aire définie par photolithographie.

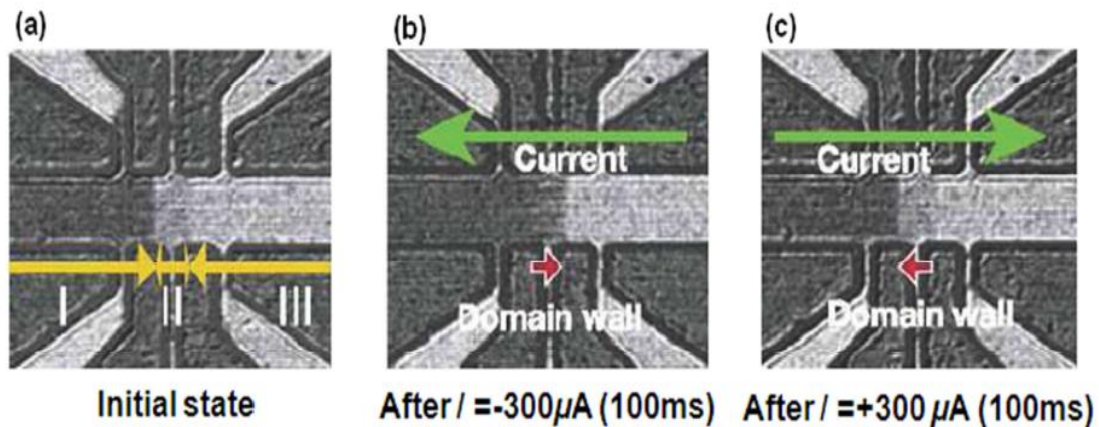


Fig.1.7. Images de spectroscopie MOKE ($\lambda = 546 \text{ nm}$) à 80K.

Sur la figure 1.7, les régions en noir et blanc dans le pont correspondent respectivement aux valeurs positives et négatives de l'aimantation. L'application du courant pulsé $I = -300 \mu\text{A}$ (100 ms), sur l'état initial d'aimantation (a) déplace les domaines magnétiques vers la droite (b) tandis qu'un courant positif pulsé $I = +300 \mu\text{A}$ (100 ms) replace le domaine à sa position initiale. Ceci implique que les domaines peuvent ainsi être retournés sous l'influence d'un courant et non d'un champ magnétique et l'utilisation de semiconducteur contribue à une bonne intégration des dispositifs dans la microélectronique. Cependant la faible température de Curie limite pour l'instant l'utilisation de tels dispositifs à température ambiante.

1.4.2.3. SpinFET (Spin Field Effect Transistor)

La proposition théorique du composant SpinFET, par Datta et Das [28], nécessite d'injecter des porteurs de charge spin-polarisés dans des nanostructures semiconductrices (Fig.1.8). Le SpinFET est constitué d'une source et d'un drain en matériau ferromagnétique de moments magnétiques parallèles. Ils sont séparés par un canal constitué d'une hétérostructure semiconductrice formant un gaz d'électrons libres bidimensionnel. La grille

métallique est isolée du canal par une couche de matériau isolant. La source (injecteur de spin) injecte des électrons spin-polarisés dans le canal vers le drain (détecteur de spin). Une tension de grille crée dans le canal un champ électrique qui va provoquer ou non la rotation des spins électroniques par le phénomène de précession de Rashba. Ainsi, si les spins des porteurs injectés restent orientés dans le sens de l'aimantation de la source et du drain, le courant passe, le transistor est ON alors que dans le cas contraire le courant ne passe pas (pour simplifier, en réalité la résistance à l'interface augmente) le transistor est OFF. Un tel dispositif n'a pas encore été réalisé expérimentalement et reste un des principaux challenges de la recherche en spintronique.

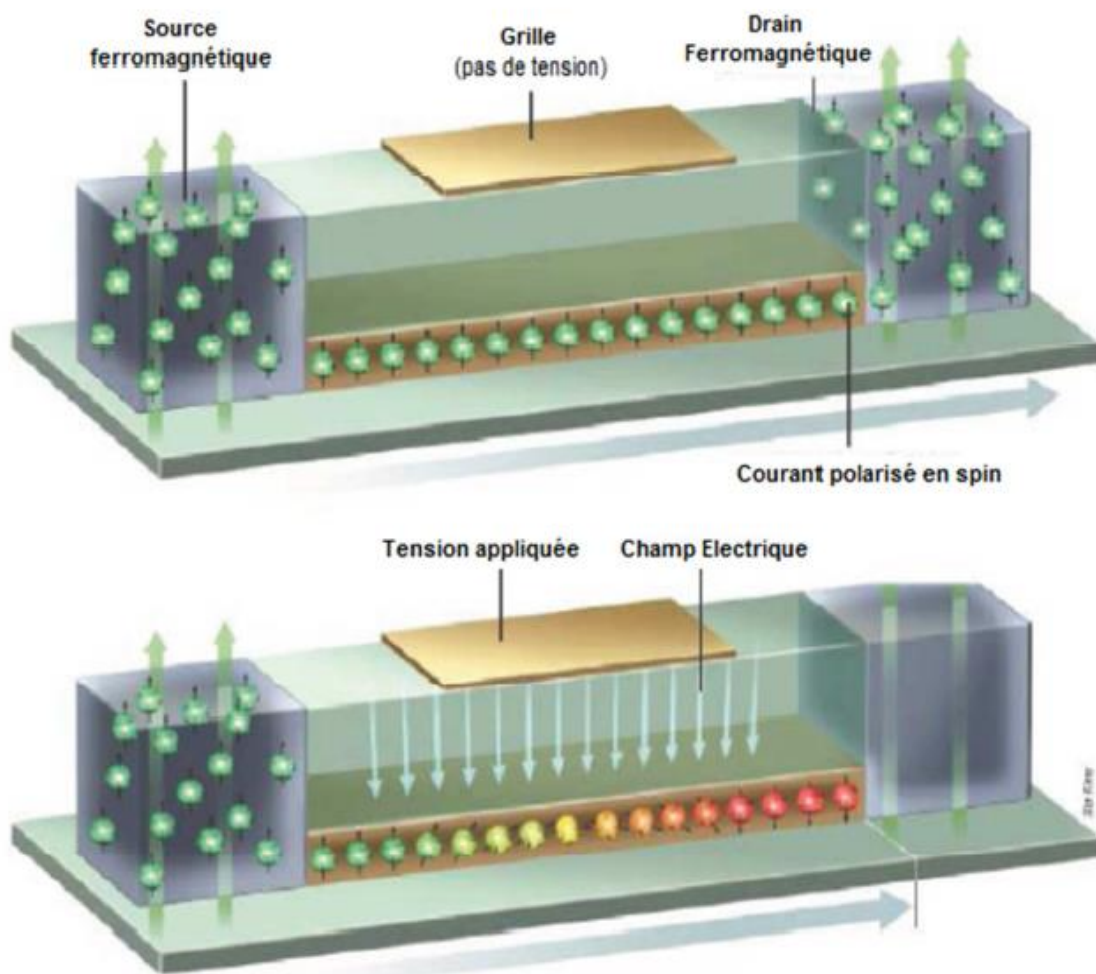


Fig. 1.8 : Représentation schématique du SpinFET (Spin Field Effect Transistor).

Ainsi nous pouvons voir la richesse et les potentiels des dispositifs basés sur la spintronique. Ceux-ci présentent différents avantages dont une meilleure intégration entre ces dispositifs et l'électronique basée sur le silicium. De plus, comparée à la manipulation

de la charge dans l'électronique conventionnelle, la manipulation du spin augmente la rapidité et diminue la puissance requise. Ainsi, les propriétés de matériaux magnétiques pour le stockage de données ou le filtrage de spin sont combinées avec la capacité des semiconducteurs à traiter des signaux électriques ou optiques. Enfin, une propriété intéressante de l'utilisation des semiconducteurs pour la spintronique est le long temps de vie du spin de l'électron. Dans des semiconducteurs, le temps de vie du spin peut excéder 100 ns à basse température et avoir une dynamique de l'ordre de quelques nanosecondes à température ambiante dans les hétérostructures et boîtes quantiques. Dans l'ère nouvelle de l'information quantique, on souhaite isoler un spin unique identifié et adressable. Ceci peut être dorénavant réalisé grâce aux nanotechnologies, en ajustant la densité d'impuretés à la densité de boîtes. On peut ainsi créer des boîtes quantiques individuelles ne contenant qu'une seule impureté magnétique qui peut être caractérisée par spectroscopie optique. Ceci ouvre de larges perspectives, car un spin bien isolé de ses voisins aura un temps de relaxation de plusieurs millisecondes. Par exemple, les spins d'un ion de manganèse peuvent être manipulés par une impulsion laser de polarisation et de durée bien définie. Enfin, on peut envisager un autre contrôle des boîtes quantiques par une spectroscopie électronique par effet tunnel.

La plupart des dispositifs ne présentent des propriétés exploitables qu'à basse température, et un des challenges, est de découvrir de nouvelles matrices ferromagnétiques au-dessus de la température ambiante. Différentes approches théoriques ont été utilisées pour expliquer le ferromagnétisme dans les semiconducteurs de type II-VI et III-V et ont permis de réaliser des prédictions quant aux semiconducteurs susceptibles d'avoir une T_c supérieure à 300K.

Cependant, Un des problèmes fondamentaux dans les DMSs II-VI et III-V est l'existence d'interactions de super-échange antiferromagnétique entre les spins, interactions qui peuvent être compensées par un couplage ferromagnétique véhiculé par les porteurs. Ces hétérostructures disposent de quelques avantages intrinsèques : grande durée de vie (jusqu'à 100 ns) des porteurs polarisés permettant leur transport sur plusieurs centaines de nanomètres, forte efficacité dans la polarisation et l'injection des spins, localisation des porteurs au sein d'hétérostructures dans des puits quantiques ou de boîtes quantiques. Ajoutons à cela toutes les possibilités qu'ouvre l'ingénierie de bande sur ces matériaux : ajustement du gap et/ou du paramètre de maille en fonction des besoins. Ces

matériaux ont également des propriétés magnétiques intéressantes. Bien évidemment, l'existence d'une phase ferromagnétique au-delà de la température ambiante est importante. Citons également le fait de l'importance de leur facteur de Landé g , qui quantifie le couplage entre les propriétés de spin et le champ magnétique extérieur, assurant un important dédoublement de Zeeman conséquent. Les propriétés dépendantes du spin, telles que la rotation de Faraday géante, et un champ magnétique assez faible peut suffire pour polariser totalement les porteurs au niveau de Fermi (quelques milliers de Gauss seront suffisants dans le cas d'un puits quantique de CdMnTe).

Parmi les matériaux DMSs II-VI, le CdMnTe bénéficie d'avantages particuliers. Citons sa grande qualité cristalline et sa bonne luminescence permettant des mesures de spectroscopie magnéto-optique. D'autre part, les spins localisés (Mn) et les porteurs (trous) sont d'origines différentes. En effet, contrairement à d'autres éléments de transition, les niveaux d du manganèse ne forment pas d'états donneurs ou accepteurs placés dans la bande interdite : les 5 électrons d du manganèse forment une bande profonde située à environ 3 eV en dessous du maximum de la bande de valence du CdTe. Ceci permet donc de découpler les paramètres de densité de spins.

1.5. (Cd, Mn) Te : un semiconducteur magnétique dilué

Les semiconducteurs II-VI dopés par du Mn comme (Cd,Mn)Te ont été extensivement étudiés comme hétérostructures [29,30]. Le (Cd,Mn)Te est formé par la répartition d'ions Mn en substitution d'ions Cd. Les impuretés de manganèse ont une configuration électronique [...3d⁵4s²]. Les deux électrons "s" du Mn peuplent la bande de valence du semiconducteur comme l'aurait fait ceux du cadmium, si bien que l'impureté ne dope pas le matériau. Les électrons "d" restent localisés sur l'impureté. L'ion de transition est porteur d'un spin localisé $S = 5/2$, et donc d'un moment magnétique. L'orbitale 3d étant à moitié pleine, ses électrons ont des spins parallèles (règle de Hund). On s'attend alors à mesurer une aimantation M_{Mn} de type paramagnétique, caractéristique d'un ensemble de spins indépendants. A faible champ, l'aimantation d'un tel système est donnée par :

$$M_{Mn} = \chi_{Mn} H \quad (1.5)$$

Où la susceptibilité magnétique χ_{Mn} est inversement proportionnelle à la température suivant la loi de Curie (C_0 étant la constante de Curie):

$$\chi_{Mn} = \frac{C_0 x}{T} \quad (1.6)$$

1.5.1. Interactions antiferromagnétiques (super-échange)

Un des problèmes fondamentaux dans les DMSs II-VI est l'existence d'interactions antiferromagnétiques dites de "super-échange" entre spin localisés dues à l'hybridation des électrons d du manganèse avec les bandes de conduction et de valence. Elles représentent les interactions dominantes dans les DMSs non-dopés, et les isolants magnétiques. Deux spins en position de plus proches voisins sur le sous-réseau métallique sont bloqués en configuration antiparallèle. Ces interactions s'exercent à courte portée : elles ne concernent que les premiers voisins. Dans une couche épaisse, elles sont décrites par l'Hamiltonien suivant :

$$H = -\sum_{ij} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (1.7)$$

où \vec{S}_i représente un spin localisé et J_{ij} les intégrales d'échange entre les spin i et j . Ces intégrales d'échange entre voisins valent $J_1 = -6\text{K}$ dans le CdMnTe [31] et $J_1 = -10\text{K}$ dans ZnMnTe [32]. Ensuite elles décroissent fortement pour les voisins suivants : dans le ZnMnTe, elles valent $J_2 = -0.2\text{K}$, $J_3 = -0.16\text{K}$ [33].

Il est à noter que ces interactions antiferromagnétiques peuvent conduire, pour des concentrations élevées en Mn, à des transitions de type verre de spin. Ceci limite la quantité utile de Mn incorporable dans le semiconducteur à environ 10% [30], afin que cette transition ne survienne qu'à une température très inférieure à la température d'apparition du ferromagnétisme.

Pour de faibles concentrations, on prend en compte les interactions entre premiers voisins grâce à un modèle de clusters : l'ensemble des spins est séparé en clusters de tailles croissantes (spins isolés, paires, triplets, ...) et l'on tient compte de leur propriétés magnétiques séparément.

A très basse température ($T \ll |2J_1|$) et champ magnétique faible, les ions Mn en sites plus proches voisins ont un spin total nul, ils seront donc bloqués antiparallèlement et ils ne

participent donc pas aux propriétés magnétiques du système : un simple calcul statistique permet de calculer la concentration des spins non-appariés ("spins libres"), " x_{eff} " qui est l'ordre de la concentration x en Mn, pour les très faibles concentrations. De plus, les spins libres de Mn peu éloignés qui sont soumis à une faible interaction antiferromagnétique, sont les seuls qui pourront avoir une contribution au magnétisme, de type paramagnétique, ce qui est pris en compte de façon phénoménologique par un décalage T_{AF} du terme de la température au dénominateur de la susceptibilité. On obtient alors la loi de Curie-Weiss [34]:

$$\chi_{Mn} = \frac{C_0 x_{eff}}{(T + T_{AF})} \quad (1.8)$$

Où x_{eff} ("composition effective") et T_{AF} ("température antiferromagnétique") sont deux paramètres phénoménologiques représentant respectivement la quantité effective des spins isolés participant à l'aimantation et la température effective tenant compte de ces interactions résiduelle d'échange antiferromagnétique entre les spins de Mn isolés. Ainsi, à champ magnétique élevé, les clusters de spins appariés se débloquent et leurs contributions à l'aimantation s'ajoutent par paliers. A haute température, les spins bloqués se débloquent également et participent au paramagnétisme. Et enfin à basse température, il y a une formation de phase verre de spin, même pour les faibles concentrations en manganèse.

1.5.2. Origine du ferromagnétisme

La coexistence du dopage électrique et spins localisés permet de réaliser dans un semiconducteur normal, un ferromagnétisme induit par les porteurs, qui sera donc contrôlable par les moyens de la microélectronique.

En présence d'un gaz de porteurs, un couplage ferromagnétisme peut avoir lieu entre spins isolés via les interactions RKKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida) [35] : il s'agit d'un couplage régulé par les porteurs ; il décrit les interactions d'échange entre les ions magnétiques localisés et les porteurs libres dans le système. Ainsi le super-échange direct entre les ions magnétiques n'est pas ferromagnétique, tandis que le super-échange indirect impliquant la médiation par les porteurs le favorise. Les interactions RKKY décrivent le couplage d'échange indirect par lequel le spin d'électron d localisé de la couche interne interagit avec un électron de conduction. Cet électron de conduction interagit avec un autre spin d'électron d créant une corrélation d'énergie entre les deux spins. Il doit être

mentionné que les fonctions d'onde s et d sont orthogonales et ne vont mener à aucune interaction dans un système parfait à un électron. L'électron de conduction est polarisé au voisinage de l'ion magnétique et cette polarisation s'affaiblit avec la distance de l'ion magnétique d'une manière oscillatoire. Cette oscillation cause une interaction de super-échange indirecte (RKKY) entre deux ions magnétiques proches voisins. Ainsi, comme rapporté précédemment, le signe de l'interaction d'échange J dépend de la distance des atomes en interaction localisés et de la densité d'électrons d'un gaz d'électrons libres. L'application la plus significative de la théorie de couplage RKKY a été la magnétorésistance géante (GMR). La théorie RKKY avait en effet prédit l'oscillation entre les états ferromagnétiques-antiferromagnétiques d'une multicouche formée de deux matériaux magnétiques séparés par un métal non magnétique, oscillation dépendante de la distance entre les couches.

L'Hamiltonien qui décrit le système est alors la somme de l'Hamiltonien du semiconducteur non magnétique et de l'Hamiltonien d'échange entre les porteurs et les spins localisés (bande d des ions Mn^{2+}). On tient compte de cet échange en décrivant l'effet moyen des spins de Mn, sous un champ magnétique suivant Oz, par l'Hamiltonien suivant [36] :

$$H = \alpha N_0 x_{eff} \langle S_z \rangle S_z \quad \text{pour les électrons} \quad (1.9)$$

$$H = \beta N_0 x_{eff} \langle S_z \rangle S_z \quad \text{pour les trous} \quad (1.10)$$

Où $\langle S_z \rangle$ est la valeur moyenne des spins $3d$ de Mn calculée sur l'ensemble des spins, S_z le spin des porteurs ; αN_0 et βN_0 les intégrales d'échange.

La fonction d'onde des porteurs étant suffisamment étendue pour que ceux-ci voient un grand nombre de sites atomiques (et donc d'ions Mn^{2+}), on peut moyenner l'état des spins \vec{S}_i de Mn^{2+} (approximation du champ moyen) par le terme $\langle S_z \rangle$ unique et sommer les contributions sur tous les sites du sous réseau de cations (approximation du cristal virtuel).

Pour la bande de conduction, $S_z = \pm 1/2$ et $\alpha N_0 = 0.22$ eV dans CdMnTe. Pour la bande de valence en centre de zone de Brillouin, $S_z = \pm 1/2$ (trou $|\pm 3/2\rangle$) et $S_z = \pm 1/6$ (trou $|\pm 1/2\rangle$). L'intégrale d'échange vaut $\beta N_0 = -0.88$ eV dans le CdMnTe. Les intégrales d'échange sont donc 4 fois plus élevées pour les trous que pour les électrons, ce qui est à la base des calculs montrant qu'une phase ferromagnétique pourra s'établir facilement si les médiateurs du couplage ferromagnétique sont des trous [31] (avec des électrons il faudra des concentrations de porteurs beaucoup plus importantes). Ainsi la densité des trous pourra être utilisée comme paramètre de contrôle de la transition ferromagnétique.

Ces interactions d'échange provoquent sous faible champ magnétique, de fortes séparations au sein de la bande de conduction et de valence. On appelle cet effet la 'séparation Zeeman géante' par comparaison avec l'effet Zeeman direct qui, lui, est négligeable en présence de Mn. Une des conséquences de la levée de dégénérescence des sous-bandes de spin est le déplacement des transitions optiques circulaires σ^+ et σ^- décrites dans la figure 1.9 (a), que l'on peut mesurer par spectroscopie optique.

La séparation de Zeeman, illustrée dans la Fig. 1.9 (b), vaut $\Delta_v = \beta \frac{M}{g\mu_B}$ pour les trous, et $\Delta_c = \alpha \frac{M}{g\mu_B}$ pour les électrons. Le splitting est donc proportionnel à l'aimantation. Cette proportionnalité est utilisée pour mesurer l'aimantation.

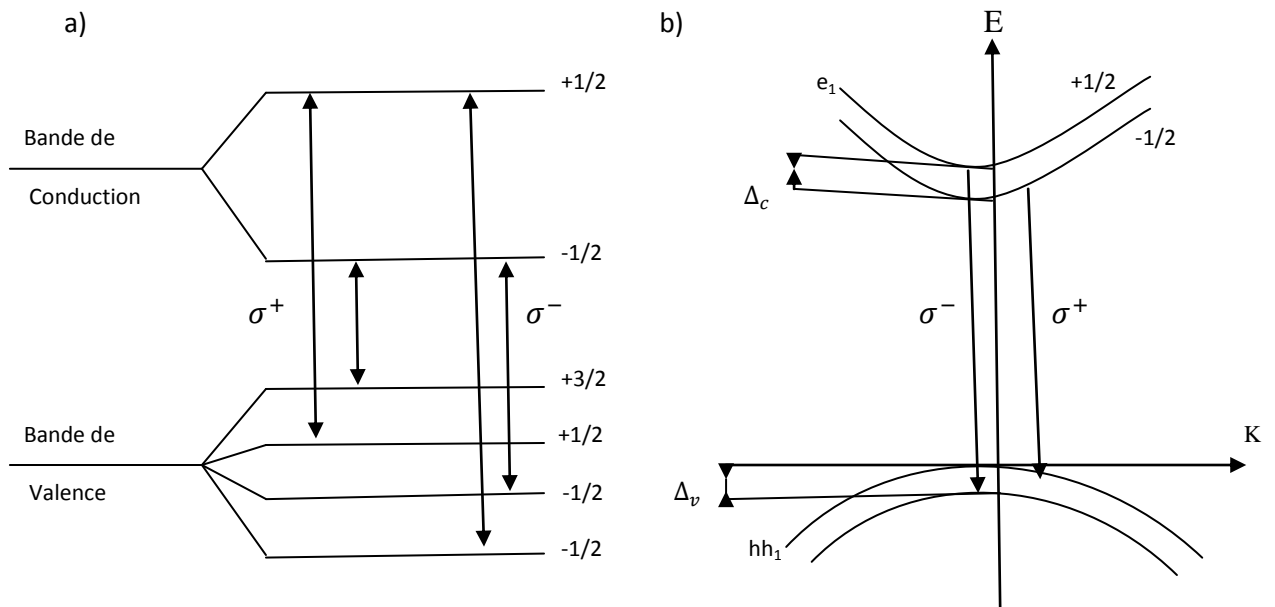


Fig. 1.9. (a) Polarisation circulaire des transitions optiques dans un puits quantique magnétique CdMnTe, (b) Structure de bandes sous champ magnétique d'un puits quantique contraint de CdMnTe.

Par exemple pour une composition effective de 1%, la séparation à saturation des spins de manganèse vaut environ 5 meV pour la bande conduction, et 25 meV pour les niveaux +3/2 et -3/2 de la bande de valence (8 meV pour les niveaux +1/2 et -1/2 de la bande de valence). Cette importante levée de dégénérescence des sous-niveaux de spins assure une bonne séparation des populations de porteurs différemment. La mesure de cet écart constitue donc une mesure locale et très sensible à l'aimantation.

Nous avons vu en effet que l'insertion d'impuretés magnétiques conduisait à ajouter à l'effet Zeeman normal des porteurs un effet Zeeman géant représenté par un champ d'échange λM_{Mn} proportionnel à l'aimantation des ions de manganèse. Si le semiconducteur est dopé électriquement, le paramagnétisme de Pauli des porteurs leur confère donc une aimantation [37]:

$$M_P = \chi_P H + \lambda M_{Mn} \quad (1.11)$$

De façon symétrique, lorsque l'aimantation des spins de manganèse est calculée en présence des porteurs, l'interaction entre spin et porteur doit être prise en compte sous forme d'un champ d'échange vu par les spins Mn, qui vaut λM_P (le calcul montre que c'est le même facteur qui intervient). L'aimantation des atomes Mn s'écrit donc [37]:

$$M_P = \chi_{Mn} (H + \lambda M_P) \quad (1.12)$$

En combinant ces deux équations et en négligeant l'effet Zeeman direct sur les porteurs, on obtient :

$$M_{Mn} = \frac{\chi_{Mn}}{1 - \chi_{Mn} \chi_P \lambda^2} H \quad (1.13)$$

En explicitant l'expression de Curie-Weiss (1.8), on obtient :

$$M_{Mn} = \frac{C_0 \chi_{eff} H}{(T + T_{AF} - T_F)} \quad (1.14)$$

$$T_{AF} = \chi_P \lambda^2 C_0 \chi_{eff} \quad (1.15)$$

Si $T_F > T_{AF}$, on obtient un comportement ferromagnétique : la susceptibilité diverge à une température $T_{CW} = T_F - T_{AF}$ positive et l'on s'attend à observer, en dessous de T_{CW} et en absence de champ appliqué, une aimantation spontanée.

1.6. Conclusion

Les semiconducteurs magnétiques dilués (DMS) sont sous le feu des projecteurs de la communauté scientifique depuis le début des années 90. L'intérêt pour ces matériaux est stimulé par leurs applications dans l'électronique de spin. En effet, Le couplage semiconducteur / ferromagnétique nous laisse envisager un fort potentiel en spintronique et les applications seraient assez variées. Elles s'orientent vers les transistors de spin à effet de champ, la logique et des mémoire ultra denses non volatiles et des émetteurs de lumière à spin polarisée.

Trouver un semiconducteur dilué ferromagnétique à température ambiante et comprendre les mécanismes fondamentaux responsables de l'apparition de ce type de magnétisme est un défi majeur à soulever.

REFERENCES

- [1] N. Mott, *Adv. Phys.* 13 (1964) 325.
- [2] M.N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. N. Van dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet A. Friederich, J. Chazelas, *Phys. Rev. Lett.* 61(21) (1988), 2472.
- [3] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, W. Zinn, *Phys. Rev. B* 39(7)(1989), 4828.
- [4] Maria marins de castro suza, “Commutation précessionnelle de mémoire magnétique avec polariseur à anisotropie perpendiculaire”, Thèse de doctorat, Université de Grenoble (2011).
- [5] P.M. Tedrow, R. Meservey, *Phys. Rev. Lett.* 26 (1971), 192.
- [6] M. Julliere, *Phys. Lett. A*, 54(3) (1975), 225.
- [7] J.S. Moodera, L. R. Kinder, T. M. Wong, R. Meservey, *Phys. Rev. Lett.* 74 (1995), 3273.
- [8] W.J. Gallagher and S. P. P. Parkin, *IBM J. Res. & Dev.* 50 (2006), 1.
- [9] Y. K. Kato, R. C. Myers, A. C. Gossard, and D. D. Science, 306 (2004), pp. 1910.
- [10] S. Datta, B. Das, *App. Phys. Lett.* 56 (1990), 665.
- [11] BYCHKOV Yu. A., RASHBA E. I., « Properties of a 2D electron gas with lifted spectral degeneracy », *Sov.Phys. JETP Lett.*, Vol. 39, n°2, 1984, p. 78-81.
- [12] Y.D. Park, A.T. Hanbicki, J.E. Mattson, B.T. Jonker, *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002), 1471.
- [13] R. Goswami, G. Kioseoglou, A.T. Hanbicki, B.T. Jonker, G. Spanos, *Acta Materialia* 55 (2007), 4625.
- [14] V. Zestrea, V.Y. Kodash, V. Felea, P. Petrenco, D.V. Quach, Joanna R. Groza, Vladimir Tsurkan, *J Mater Sci* 43 (2008), 660.
- [15] P.G. Steeneken, L.H. Tjeng, I. Elfimov, G.A. Sawatzky, G. Ghiringhelli, N.B. Brookes, D.J. Huang, *Phys. Rev.Lett.* 88 (2002), 047201.
- [16] J. Kossut, W. Dobrowolski, *Handbook of Magnetic Materials* 7 (1993), 231.
- [17] A. Haury, A. Wasiela, A. Arnoult, J. Cibert, T. Dietl, Y.M. D’aubigne, S. Tatarenko, *Phys. Rev. Lett.* 79 (1997), 511.
- [18] D. Ferrand, J. Cibert, A. Wasiela, C. Bourgonon, S. Tatarenko, G. Fishman, T. Andrearczyk, J. Jaroszynski, T. Dietl, B. Barbara, D. Dufeu, *Phys. Rev. B* 63 (2001), 085201.
- [19] D. Soundararajan, D.Mangalaraj, D.Nataraj, L.Dorosinskii, J.Santoyo-Salazar, M.J.Riley, J. *Magn. Magn. Mater.* 321 (2009) 4108.
- [20] Yu-hong Huang, Wan-qi Jie, Gang-qiang Zha, *J. Alloys. Compd.* 539 (2012), 271.

- [21] H. Munekata, H. Ohno, S. Von Molnar, A. Segmuller, L.L. Chang, L. Esaki, *Phys. Rev. Lett.* 63 (1989), 1849.
- [22] H. Ohno, H. Munekata, T. Penny, S. Von Molnar, L.L. Chang, *Phys. Rev. Lett.* 68(1992), 2664.
- [23] H. Ohno, A. Shen, F. Matsukura, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto, Y. Iye, *Appl. Phys. Lett.* 69 (1996), 363.
- [24] T. Jungwirth, K.Y. Wang, J. Masek, K.W. Edmonds, Jurgen Konig, Jairo Sinova, M. Polini, N.A. Goncharuk, A.H. MacDonald, M. Sawicki, R.P. Campion, L.X. Zhao, C.T. Foxon, B.L. Gallagher, *Phys. Rev. B* 72 (2005), 165204.
- [25] Y. Ohno, D. K. Young, B. Beschoten, F. Matsukura, H. Ohno, D. D. Awschalom, *Nature* 402 (1999) 790.
- [26] B. T. Jonker, Y. D. Park, B. R. Bennett, H. D. Cheong, G. Kioseoglou, A. Petrou, *Phys. Rev. B* 62 (2000) 8180.
- [27] M. Yamanouchi, D. Chiba, F. matsukura and H. Ohno, *Nature* 428 (2004) 539.
- [28] S. Datta and B. Das, *Applied Physics Letters* 56 (1990) 665.
- [29] J. A. Gaj, W. Grieshaber, C. Bodin-Geshayes, J. Cibert, G. Feuillet, Y. Merle d'Aubigné, and A. Wasiela. *Phys. Rev. B* 50 (1994) 5512.
- [30] D. Ferrand, A. Wasiela, S. Tatarenko, J. Cibert, G. Richter, P. Grabs, G. Schmidt, L.W. Molenkamp, and T. Dietl. *Solid State Comm.*, 119 (2001) 237.
- [31] J. K. Furdyna, *Journal of Applied Physics*, 64 (1988) R29.
- [32] Y. Shapira, S. Foner, D.H. Ridgley, K. Dwight, and A. Wold. *Physical Review B* 30 (1984) 4021.
- [33] V. Bindilatti, E. Terhaar, N. F. Oliveira, Y. Shapira, and M.T. Liu, *J. Appl. Phys.*, 85 (1999) 5950.
- [34] *J. Phys. Radium*, juin 1927, 8 (6), pp.257.
- [35] T. Dietl, A. Haury, and Y. Merle d'Aubigné, *Phys. Rev. B* 55 (1997) R3347.
- [36] <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00005381/document>.
- [37] Charles Kittel, livre. physique de l'état solide, ch14.

Chapitre 2

THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE

2.1. Introduction

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une des méthodes quantiques les plus couramment employées dans le domaine de la physique du solide quantique pour la détermination des grandeurs physiques et quantiques d'un système (et particulièrement les systèmes contenant un grand nombre d'électrons), telles que sa structure électronique, son énergie d'ionisation, etc. C'est une méthode dite du premier principe. En effet, elle repose sur les fondements de la mécanique quantique et ne fait intervenir qu'un nombre limité de données d'entrées. Pour un système donné à plusieurs corps, elle permet de résoudre l'équation de Schrödinger sans l'introduction de paramètres ajustés par l'expérience.

Les méthodes *ab initio* qui reposent sur la DFT permettent de modéliser les matériaux de manière fiable et quantitative et de traiter des systèmes de taille importante. Elles autorisent de ce fait la comparaison avec les résultats expérimentaux.

Dans ce chapitre, nous exposerons les bases sur lesquels repose la DFT, en discutant les différents niveaux d'approximations nécessaires à la résolution de l'équation de Schrödinger. Dans la suite, les approximations utilisées pour le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation seront présentées.

2.2. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

Contrairement à la méthode de Hartree-Fock [1] où l'énergie du système est une fonctionnelle de la fonction d'onde Ψ , la DFT exprime l'énergie comme une fonctionnelle de la densité électronique ρ . Cette méthode permet une grande simplification de la résolution de l'équation de Schrödinger. Ici, les N électrons ($3N$ coordonnées spatiales)

sont remplacés par la densité électronique totale qui ne dépend que de 3 variables spatiales. Le principe de la DFT consiste à reformuler un problème quantique à N corps, en un problème monocorps (fonction du spin) avec la densité électronique comme variable.

2.2.1. Introduction : un problème à N-corps

La compréhension des propriétés structurales, électroniques, optiques et magnétiques des matériaux consiste à étudier le système d'électrons et de noyaux fortement interagissant qui le constituent. Malheureusement la résolution de l'équation de Schrödinger pour un tel système est extrêmement difficile, comme l'a déclaré Dirac en 1929 [2].

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (2.1)$$

Où \hat{H} est l'opérateur hamiltonien, ψ est la fonction d'onde et E est l'énergie totale du système.

Un solide est une collection de particules lourdes chargées positivement (noyaux) et de particules légères chargées négativement (électrons). Si nous avons N noyaux, nous sommes confrontés à un problème de (N+ZN) particules en interaction électromagnétique. C'est un problème à plusieurs corps. L'hamiltonien exact pour ce système est :

$$\hat{H}_T = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} \quad (2.2)$$

Où \hat{T}_e et \hat{T}_n sont les énergies cinétiques des électrons et des noyaux, \hat{V}_{nn} l'énergie potentielle d'interaction noyaux-noyaux, \hat{V}_{ne} l'énergie potentielle d'interaction électrons noyaux et \hat{V}_{ee} l'énergie potentielle d'interaction électron-électron.

Les valeurs propres de l'équation (2.1) ne peuvent être calculées de façon exacte que dans le cas des systèmes hydrogénoïdes. Dans le cas d'un système polyélectronique, à cause des interactions électroniques, il n'existe pas de solution analytique exacte de l'équation de Schrödinger. Afin de trouver des états propres approximés acceptables, nous avons besoin de faire des approximations. La première approximation qui peut être introduite est l'approximation de Born-Oppenheimer [3].

2.2.2. L'approximation de Born-Oppenheimer

Toutes les méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger reposent sur cette approximation, dans laquelle ses auteurs (Born et Oppenheimer) supposent qu'il y a une grande différence de masse entre les noyaux et les électrons et une différence d'échelle de temps entre les mouvements électroniques et nucléaires. De ce fait, il est possible de découpler le mouvement des noyaux de celui des électrons et d'écrire la fonction d'onde comme le produit de deux fonctions d'onde, l'une nucléaire et l'autre électronique :

$$\psi(\vec{r}, \vec{R}) = \psi_{nucl}(\vec{R}) \psi_{elec}(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.3)$$

Où $\psi_{nucl}(\vec{R})$ est la fonction d'onde associée aux noyaux et $\psi_{elec}(\vec{r}, \vec{R})$ est la fonction d'onde associée aux électrons avec les noyaux fixés dans la position \vec{R} . L'énergie totale s'écrit alors comme la somme d'une contribution nucléaire et électronique :

$$E = E_{nucl}(\vec{R}) + E_{elec}(\vec{R}) \quad (2.4)$$

Cette approximation est connue sous le nom de l'approximation adiabatique de Born Oppenheimer.

La position des noyaux devient alors un paramètre et le problème consiste à résoudre l'équation de Schrödinger électronique dans le champ des noyaux supposés fixes.

$$\hat{H}_{elec} \psi_{elec}(\vec{r}, \vec{R}) = E_{elec}(\vec{R}) \psi_{elec}(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.5)$$

$$[\hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{ne}(\vec{r}, \vec{R})] \psi_{elec}(\vec{r}, \vec{R}) = E_{elec}(\vec{R}) \psi_{elec}(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.6)$$

Plusieurs méthodes existent pour la résolution de l'équation (2.6). Les premières sont celles de Hartree-Fock [1] basées sur l'hypothèse des électrons libres. Ces méthodes sont très utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais elles sont moins précises pour les solides. La DFT s'avère être une méthode plus moderne et probablement plus puissante. Son histoire revient à la première trentaine du 20^{ème} siècle

mais elle a été formellement établie en 1964 par les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [4]. Ces auteurs ont démontré que tous les aspects de la structure électronique d'un système dans un état fondamental non dégénéré sont complètement déterminés par sa densité électronique $\rho(\vec{r})$ au lieu de sa fonction d'onde.

2.2.3. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

La DFT est basée sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [4] suivants:

1. La densité électronique $\rho_0(\vec{r})$, associée au niveau fondamental d'un système de N électrons en interaction dans un potentiel extérieur $V_{ext}(\vec{r})$, détermine de façon unique (à une constante près) ce potentiel. De ce fait, toutes les propriétés du système et en particulier l'énergie totale de l'état fondamental sont déterminées à partir de $\rho_0(\vec{r})$. La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme suit :

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.7)$$

Où $\int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r}$ représente l'interaction noyaux-électrons, $F[\rho(\vec{r})]$ est une fonctionnelle de la densité $\rho(\vec{r})$ indépendante du potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$; elle contient les contributions cinétiques et coulombiennes à l'énergie :

$$F[\rho(\vec{r})] = [\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})]T[\rho(\vec{r})] + E_{Hartree}[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (2.8)$$

Où $T[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie cinétique du système électronique et $V_{ee}[\rho(\vec{r})]$ est le terme d'interaction électrons-électrons qui comprend l'énergie de Hartree $E_{Hartree}[\rho(\vec{r})]$ (la répulsion coulombienne électron-électron) et l'énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$. Cette fonctionnelle n'est pas connue de façon exacte car les expressions de l'énergie cinétique $T[\rho(\vec{r})]$ et l'énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ ne sont pas connues exactement.

2. Pour un potentiel extérieur donné et un nombre d'électrons fixé, l'état fondamental du système est le minimum global de la fonctionnelle $E[\rho(\vec{r})]$ et la densité qui minimise cette fonctionnelle est la densité de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$.

$$\left[\frac{\partial E[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \right]_{\rho(\vec{r})=\rho_0(\vec{r})} = 0 \quad (2.9)$$

La fonctionnelle $F[\rho(\vec{r})]$ est universelle pour n'importe quel système à plusieurs électrons. Si la fonctionnelle $F[\rho(\vec{r})]$ est connue, alors, il sera relativement facile d'utiliser le principe variationnel pour déterminer l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental pour un potentiel extérieur donné. Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication sur la forme de $F[\rho(\vec{r})]$.

2.2.4. Les équations de Kohn-Sham

La théorie de Kohn-Sham [5] est basée sur l'hypothèse qu'il est possible de reproduire la densité de l'état fondamental d'un système de N particules en interaction par un système auxiliaire constitué de particules indépendantes. Le système réel constitué d'électrons en interaction est remplacé par un ensemble de particules fictives et indépendantes évoluant dans un potentiel effectif. Toutes les interactions à N corps étant contenues dans une fonctionnelle d'échange et de corrélation dépendant de la densité électronique donnée par :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.10)$$

Ils ont utilisé le principe variationnel pour obtenir l'énergie de l'état fondamental et la densité donnant la fonctionnelle $E_{V_{ext}}[\rho(\vec{r})]$. Par conséquent, la fonctionnelle d'énergie $E_{V_{ext}}[\rho(\vec{r})]$ s'écrit sous la forme :

$$E_{V_{ext}}[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + V_H[\rho(\vec{r})] + V_{xc}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad (2.11)$$

Où T_0 est l'énergie cinétique du système sans interaction, V_H désigne le terme de Hartree (l'interaction de Coulomb classique entre les électrons), V_{xc} le terme qui comprend les effets de l'échange et de la corrélation et V_{ext} inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux. Le terme de Hartree et celui de l'énergie cinétique jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres. Ces termes sont les plus importants dans le traitement de l'interaction des électrons.

La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interagissant ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$.

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}_i^2 + V_H(\rho(\vec{r})) + V_{xc}(\rho(\vec{r})) + V_{ext}(\rho(\vec{r})) \right] \psi_i(\vec{r}) = E_i \psi_i(\vec{r}) \quad (2.12)$$

$i = 1, \dots, N$

Où le potentiel d'échange et de corrélation est donné par la fonctionnelle dérivée :

$$V_{xc}(\rho(\vec{r})) = \frac{\partial V_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\partial V_{xc}\rho(\vec{r})} \quad (2.13)$$

Déterminer l'état fondamental du système revient alors à résoudre, de manière autocohérente, l'ensemble des équations (2.12), appelés équations de Kohn-Sham. La somme des trois termes $V_H + V_{xc} + V_{ext}$ constitue un potentiel effectif V_{eff} qu'on peut qualifier de local, car il ne dépend que de r . Cette méthode est formellement exacte, mais pour le calcul pratique, l'énergie d'échange et de corrélation, qui est une fonctionnelle de la densité, nécessite l'introduction de certaines approximations.

2.2.5. La fonctionnelle d'échange-corrélation

Le fait que la DFT ne donne aucune information sur la forme de la fonctionnelle échange-corrélation, l'approximation introduite pour sa détermination doit être applicable pour différents systèmes.

Trois catégories d'effets résultent des interactions entre les électrons :

1. L'effet d'échange, encore appelé corrélation de Fermi, résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale. Il correspond au fait que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit. Cet effet est directement relié au principe de Pauli et ne fait absolument pas intervenir la charge de l'électron. L'approximation de Hartree-Fock le prend en compte de manière naturelle, à cause de l'antisymétrie du déterminant de Slater représentant la fonction d'onde ψ .
2. La corrélation de coulomb est due à la charge de l'électron. Elle est reliée à la répulsion des électrons en $1/|r-r'|$. Contrairement à l'effet d'échange, elle est indépendante du spin. Cet effet est négligé par la théorie de Hartree-Fock.

3. Le troisième effet provient du fait que les fonctions d'onde électroniques sont formulées en termes de particules indépendantes. Il s'agit de la correction de 'self-interaction', qui doit conduire à un comptage correct du nombre de paires d'électrons.

L'approche de Kohn-Sham impose au terme d'échange-corrélation de prendre en charge, en plus de tout cela, la correction du terme d'énergie cinétique. En effet, même si la densité du système fictif considéré est la même que celle du système réel, l'énergie cinétique déterminée est différente de l'énergie réelle, à cause de l'indépendance artificielle des fonctions d'onde.

Le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations.

2.2.5.1. L'approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (LDA : Local Density Approximation) repose sur l'hypothèse que la densité électronique varie lentement dans l'espace et par conséquent les termes d'échange-corrélation ne dépendent que de la valeur locale de $\rho(\mathbf{r})$; c'est-à-dire qu'elle traite un système non homogène comme étant localement homogène.

La fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ est ainsi remplacée par celle d'un gaz homogène d'électrons de densité $\rho(\vec{r})$:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (2.14)$$

Où $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$ représente l'énergie d'échange-corrélation pour un gaz uniforme d'électrons de densité $\rho(\vec{r})$.

La fonctionnelle d'échange et de corrélation peut être divisée en un terme relatif à l'échange et un terme relatif à la corrélation

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = E_x^{LDA}[\rho(\vec{r})] + E_c^{LDA}[\rho(\vec{r})] \quad (2.15)$$

Avec $E_x^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{1/3}$ d'après la fonctionnelle d'échange de Dirac [2].

Les calculs Monte-Carlo quantiques de Ceperley et Alder [6] ont par ailleurs permis d'obtenir des valeurs précises du $E_c^{LDA}[\rho(\vec{r})]$. Ces valeurs ont été ensuite interpolées par Vosko, Wilk et Nusair (VWN) [7] et par Perdew et Zunger [8] pour aboutir à une forme analytique de $E_c^{LDA}[\rho(\vec{r})]$.

Rappelons que la LDA permet de décrire seulement l'état fondamental des systèmes électroniques mais pas les états excités. Les largeurs de bande d'énergies interdites des semiconducteurs et des isolants sont sous-estimées dans cette approximation. Pour certains systèmes à forts effets de corrélations (bandes f ou d étroites), l'approximation LDA ne permet pas de décrire correctement les propriétés du système. En particulier, les composés de métaux de transition de type isolants de Mott-Hubbard ou isolants à transfert de charge sont prédits métalliques.

2.2.5.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA)

L'approximation du gradient généralisé (GGA : Generalized Gradient Approximations) [9,10] apporte une amélioration par rapport à la LDA. Dans l'approximation locale, le potentiel d'échange et de corrélation ne dépend que de la densité $\rho(\vec{r})$ alors que dans l'approximation GGA, le potentiel s'exprime en fonction de la densité électronique locale $\rho(\vec{r})$ et de son gradient $\nabla\rho(\vec{r})$

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) f[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] d\rho(\vec{r}) \quad (2.16)$$

$f[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})]$ étant la fonction d'échange et de corrélation dépendante de la densité électronique et de son gradient.

Il existe plusieurs versions de la GGA les plus fréquemment utilisées sont celles introduites par Perdew et Wang (PW91) [11,12] et Perdew, Burke et Ernzerhof [13,14].

Dans de nombreux cas, l'approximation GGA permet d'obtenir de meilleurs résultats que la LDA pour les énergies totales, les énergies de cohésion, les volumes à l'équilibre et les modules d'incompressibilité. Toutefois, les largeurs de bandes interdites des isolants et des semiconducteurs restent beaucoup trop faibles. Les systèmes à fortes corrélations (bandes d ou f étroites) sont mal décrits.

2.2.5.3. Les approximations de la densité locale (LSDA) et du gradient généralisé (GGA) avec polarisation du spin

Pour les systèmes magnétiques, les densités électroniques dépendent de la polarisation de spin : ρ^σ est différente de $\rho^{-\sigma}$ qui représentent respectivement les densités électroniques de spin majoritaire et minoritaire. L'énergie d'échange et de corrélation est donnée par les expressions suivantes selon que les corrections de gradient sont introduites ou non:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho^\sigma, \rho^{-\sigma}] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (2.17)$$

$$E_{xc}^{GGA}[\rho^\sigma, \rho^{-\sigma}] = \int \rho(\vec{r}) f[\rho^\sigma(r), \rho^{-\sigma}(r), \nabla\rho^\sigma(r), \nabla\rho^{-\sigma}(r)] d\vec{r} \quad (2.18)$$

2.2.5.4. Les approximations de la densité locale et du gradient généralisé avec la correction de Hubbard (LDA+U et GGA+U)

Pour les systèmes à orbitales d ou f fortement localisées, la répulsion coulombienne effective intra-site entre électrons localisés, représentée par U, terme d'Hubbard, est forte devant la largeur de bande. La méthode LDA est alors insuffisante et les corrélations intra-atomiques doivent être prises en compte. Les isolants de Mott Hubbard tels que les composés de métaux de transition de la fin de la série 3d, de terres rares, ou d'actinides sont en effet obtenus métalliques en LDA.

Cette description erronée des systèmes à forte corrélation vient du fait que dans la méthode LDA, la densité de charge est définie par une occupation moyennée sur toutes les orbitales de même nombre quantique orbital l . Le potentiel effectif monoélectronique qui est une fonctionnelle de la densité de charge, est donc identique pour toutes les orbitales ayant la même valeur de l . Ceci viole la deuxième règle de Hund associée à la polarisation orbitale et responsable des moments locaux.

Les fortes interactions coulombiennes intra-site écrantées entre électrons d ont été introduites selon l'approche désignée sous le nom de méthode DFT+U qui combine la méthode DFT (LSDA ou GGA avec polarisation du spin) avec un Hamiltonien de Hubbard, \hat{H}_{Hubbard} [15,16]. Une version de DFT+U simple proposée par Dudarev *et al.* [17] est basée sur un Hamiltonien de la forme :

$$\hat{H}_{\text{Hubbard}} = \frac{U}{2} \sum_{m,m',\sigma} \hat{n}_{m,\sigma} \hat{n}_{m',-\sigma} + \frac{(U-J)}{2} \sum_{m \neq m',\sigma} \hat{n}_{m,\sigma} \hat{n}_{m',\sigma} \quad (2.19)$$

Où $\hat{n}_{m,\sigma}$ est l'opérateur qui donne le nombre d'électrons occupant une orbitale de nombre quantique magnétique m et de spin σ à un site particulier. U est le paramètre de Hubbard moyenné sphériquement, qui décrit le coût énergétique pour placer un électron supplémentaire sur un site particulier, $U = E(f^{n+1}) + E(f^{n-1}) - 2E(f^n)$. J représente l'énergie d'échange écrantée. U dépend de l'extension spatiale des fonctions d'onde et de l'écrantage, J est une approximation du paramètre d'échange de Stoner. Les paramètres U et J caractérisent la répulsion coulombienne intrasite.

L'Hamiltonien de Mott-Hubbard contient les contributions de l'énergie déjà comptabilisées par la fonctionnelle DFT. Après soustraction des termes comptés deux fois à l'énergie donnée par la méthode DFT classique, l'énergie de la fonctionnelle DFT+U en polarisation de spin de Dudarev *et al.* [17,18] est obtenue :

$$E_{DFT+U} = E_{DFT} + \frac{(U-J)}{2} \sum_{m,\sigma} (\hat{n}_{m,\sigma} - \hat{n}_{m,\sigma}^2) \quad (2.20)$$

Dans cette approche U et J n'interviennent pas séparément mais par leur différence ($U_{\text{eff}} = U-J$).

2.2.6. Résolution des équations de Kohn-Sham

Pour résoudre les équations de Kohn-Sham, il faut choisir une base pour représenter la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$, le potentiel $V(\mathbf{r})$ et les orbitales de Kohn-Sham φ_i .

La résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations autocohérente. Ceci est réalisé en injectant la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \varepsilon_i S) = 0 \quad (2.21)$$

Où H représente la matrice hamiltonienne et S la matrice de recouvrement.

Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées.

Si l'on n'obtient pas la convergence des calculs, on mélange les densités de charges ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (2.22)$$

i représente la $i^{\text{ème}}$ itération et α un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée (tests de convergence sur l'énergie et/ou les charges). Lorsque la convergence est atteinte, on accède à l'énergie de l'état fondamental du système. L'ensemble de cette procédure est représentée sur la figure 2.1.

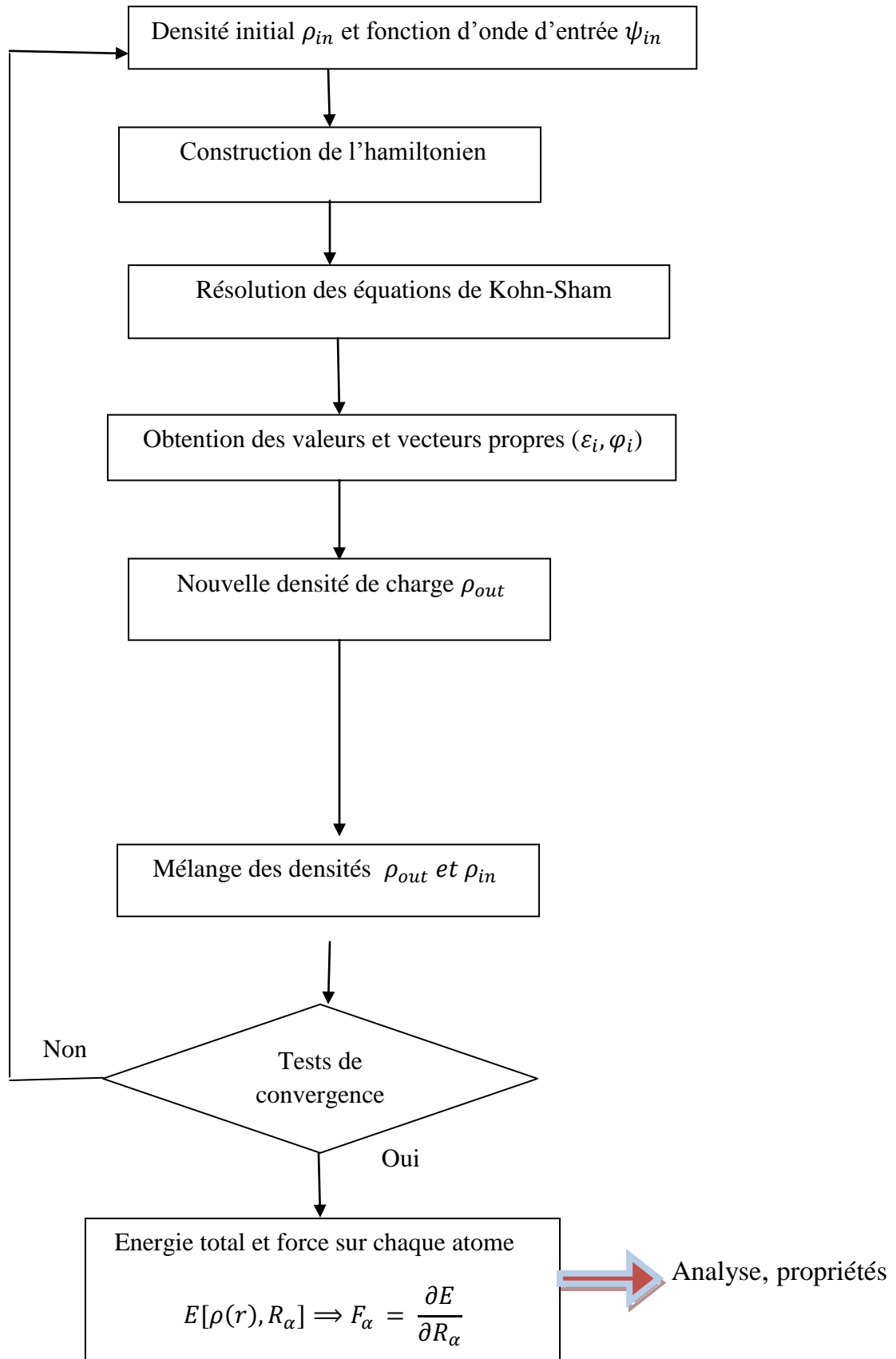


Fig. 2.1. Représentation du cycle auto-cohérent de résolution des équations de Kohn-Sham.

L'algorithme précédent permet de calculer l'énergie et la densité électronique à l'état fondamental de la configuration atomique avec une géométrie (forme et volume) fixée. Si l'ensemble atomique n'est pas à l'équilibre mécanique, des forces sont exercées sur les atomes. Elles peuvent être calculées à partir du théorème de Hellmann-Feynman [19]. De manière pratique, il suffit de récupérer la valeur des forces sur les atomes à la fin de chaque cycle électronique auto-cohérent et d'utiliser des algorithmes de gradients conjugués, ou de Verlet pour minimiser l'énergie et déterminer la géométrie optimale ou encore effectuer des calculs de dynamique moléculaire.

2.2.7. Le théorème de Bloch et les ondes planes

L'une des caractéristiques fondamentales d'un cristal est la symétrie de translation. Dans un cristal les ions sont arrangés de telle façon que la structure cristalline se répète périodiquement et de façon infinie dans l'espace. Le système de taille infinie pourra donc être décrit de manière finie grâce à la notion de périodicité. Si \vec{L} désigne un vecteur du réseau cristallin, le potentiel $V_{eff}(\vec{r})$, la densité électronique $\rho(\vec{r})$ et les fonctions d'ondes $\psi(\vec{r})$ obéissent à :

$$\begin{aligned} V_{eff}(\vec{r} + \vec{L}) &= V_{eff}(\vec{r}) \\ \rho(\vec{r} + \vec{L}) &= \rho(\vec{r}) \\ \psi(\vec{r} + \vec{L}) &= \psi(\vec{r}) \end{aligned}$$

L'application de cette condition d'invariance par symétrie de translation aux solutions des équations de Kohn-Sham permet d'écrire les fonctions d'ondes ψ_i sous forme de fonction de Bloch [20,21] :

$$\psi_i(\vec{r}) = f(\vec{r})e^{i\vec{k}\vec{r}} \quad (2.23)$$

Où \vec{k} est un vecteur d'onde de la première zone de Brillouin. La fonction périodique $f(\vec{r})$ peut être décomposée par transformée de Fourier sur une base d'onde planes de vecteurs d'ondes \vec{G} du réseau réciproque :

$$f_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{i,\vec{G}} e^{i\vec{G}\vec{r}} \quad (2.24)$$

On peut alors écrire la fonction d'onde ψ_i comme une somme d'ondes planes :

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{i,\vec{k}+\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \quad (2.25)$$

Pour décrire exactement une fonction d'onde mono-électronique, il faudrait théoriquement un nombre infini d'ondes planes, ce qui est irréalisable numériquement. En pratique, le nombre d'onde est limité par une énergie de coupure E_{cut} , telle que :

$$\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}|^2 < E_{cut} \quad (2.26)$$

où m est la masse de l'électron. Plus E_{cut} est grande et plus la base d'ondes planes permettant d'écrire les états propres est étendue. Les grandes valeurs de E_{cut} augmentent donc la précision du calcul mais le rendent également plus coûteux en terme de ressources informatiques. Le théorème de Bloch permet donc de réduire le système infini à la première zone de Brillouin, avec un nombre d'ondes planes dépendant de l'énergie de coupure choisie. Cette base d'ondes planes reste néanmoins continue et doit être échantillonnée plus ou moins finement selon la précision du calcul recherchée. En pratique, le choix du maillage en points k est un point crucial du calcul. La taille du réseau réciproque est inversement proportionnelle au réseau direct. Ainsi, si on réduit le système à sa maille élémentaire, le nombre de points k devra compenser cette réduction pour obtenir une description suffisamment convergée des fonctions $f_i(\vec{r})$. La méthode d'échantillonnage la plus répandue est celle proposée par Monkhorst et Pack [22] qui permet d'obtenir une grille uniforme de point k de dimension choisie.

2.3. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté les principaux fondements de la DFT et les différentes approximations utilisées pour le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation. La DFT utilise les équations de la mécanique quantique pour développer un modèle autocohérente de résolution de l'équation de Schrödinger à l'état fondamental. C'est dans ce cadre que nous avons mené nos calculs des propriétés structurales, électroniques et optiques de l'alliage ternaire dilué CdMnTe, matériau très prometteur pour la spintronique.

REFERENCES

- [1] D.R. Hartree, Proc. Cambridge Phil. Soc. 24 (1928), 89, 111, 426.
- [2] P.M.A. Dirac, Proc. Roy. Soc (Londres). 123 (1929), 714.
- [3] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87 (1927), 457.
- [4] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. 136 (1964), B864.
- [5] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. 140 (1965), A1133.
- [6] D.M. Ceperly, B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45 (1980), 566.
- [7] S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, Can. J. Phy. 58 (1980), 1200.
- [8] J.P. Perdew, A. Zunger, Phys. Rev. B 23 (1981), 5048.
- [9] J.P. Perdew, P. John, Phys. Rev. Lett. 55 (1985), 1665.
- [10] J.P. Perdew, Physica. B 172 (1991), 1.
- [11] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, C. Fiolhais, Phys. Rev. B 46 (1992), 6671.
- [12] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, C. Fiolhais, Phys. Rev. B 48 (1993) 4978.
- [13] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996), 3865.
- [14] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 78 (1997), 1396.
- [15] V.I. Anisimov, J. Zaanen, O.K. Andersen, Phys. Rev. B. 44 (3) (1991), 943.
- [16] A.I. Liechtenstein, V.I. Anisimov, J. Zaanen, Phys. Rev. B 52 (1995), 5467.
- [17] S.L. Dudarev, G.A. Botton, S.Y. Savrasov, C.J. Humphreys, A.P. Sutton, Phys. Rev. B (57) (1998), 1505.
- [18] S.L. Dudarev, A.I. Liechtenstein, M.R. Castell, G.A.D. Briggs, A.P. Sutton, Phys. Rev. B 56 (1997), 4900.
- [19] R.P. Feynman, Phys. Rev. 56 (1939) 340.
- [20] O. Gunnarsson, M. Jonson, B.I. Lundqvist, Phys. Rev. B 20 (1979), 3136.
- [21] Y. Quéré, “Physique des matériaux” , Palaiseau Ecole Polytechnique (1984).
- [22] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Phys. Rev. B 13 (1976), 5188.

Chapitre 3

RESULTATS ET DISCUSSIONS

3.1. Introduction

Les semiconducteurs magnétiques dilués (DMSs) sont des matériaux basés sur des semiconducteurs typiques comme le CdTe, le GaAs ou l'InAs dans lesquels une fraction des cations non magnétiques est remplacée par des ions magnétiques (Mn, Fe, Co) [1,2]. Ceci conduit à des propriétés électroniques, optiques, magnéto-optiques inhabituelles avec la possibilité de pouvoir modifier le gap du matériau [3,4]. L'on prévoit que les DMSs joueraient un rôle inédit aussi bien dans le domaine interdisciplinaire de la science des matériaux que dans celui de l'électronique du futur.

Dans ce chapitre nous allons présenter et analyser les résultats de nos calculs *ab initio* sur les alliages ternaires dilués $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ dans la phase zinc-blende, pour des concentrations allant de 0 à 6.25%, conduit dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [5,6] en utilisant des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) [7]. A cet effet, nous commençons par donner quelques détails de la méthodologie computationnelle adopté dans nos calculs puis nous exposons les propriétés structurales suivies des propriétés électroniques et optiques de système de matériaux sous investigation.

3.2. Approche computationnelle

Nos calculs des propriétés structurales, optiques et électroniques de l'alliage ternaire $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ dans sa phase zinc-blende et pour des compositions de l'élément magnétique allant de 0 à 6.25%, ont été mené avec la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) [7] dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité [5,6] en

utilisant l'approximation GGA [8] et WC-GGA [9] pour les propriétés structurales, et la GGA seule et avec le potentiel d'échange modifié de Becke-Johnson [10] (the modified Becke-Johnson (mBJ) exchange potential) pour le reste des propriétés étudiées dans le but d'une meilleure précision. Dans la méthode FP-LAPW, chaque cellule est divisée en des sphères de muffin-tin non-interpénétrées de rayon R_{MT} et en des régions interstitielles. Les fonctions d'onde de Kohn et Sham sont développées comme une série d'harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères de muffin-tin, et comme une série d'ondes planes dans les régions interstitielles. Dans notre travail, nous avons utilisé des supercellules cubiques composées de 64 et 32 atomes respectivement pour des concentrations de manganèse de 3.125 et 6.25%. L'énergie de coupure correspond à $R_{MT}.k_{max} = 7$. Les rayons de muffin-tin ont été choisis comme étant égaux à 2.55, 2.60 et 2.40 respectivement pour les atomes Cd, Te et Mn. La zone de Brillouin a été échantillonnée en $10 \times 10 \times 10$ points k suivant Monkhorst-Pack [11] pour toutes les concentrations considérées. L'énergie de coupure et le nombre de points k ont tous deux été variés de manière à assurer une très bonne convergence de l'énergie totale.

3.3. Propriétés structurales

Les propriétés structurales du $Cd_{1-x}Mn_xTe$ dans la phase B3 ont été déterminées via le fit de l'énergie totale de notre cristal en fonction du paramètre de maille en utilisant l'équation de Murnaghan [12]. Les concentrations x examinées sont de 0, 3.125 et 6.25%. De telles concentrations correspondent à une utilisation réaliste de notre matériau pour la spintronique. Nous avons ainsi déterminé le paramètre de maille à l'équilibre a_0 , le module de compression B_0 à pression nulle et la dérivée du module de compression par rapport à la pression B'_0 , correspondants à l'état fondamental de notre cristal en utilisant les approximations GGA et WC-GGA. Dans le Tableau 3.1, nous avons regroupé les résultats obtenus avec d'autres données expérimentales et théoriques rapportés dans la littérature. L'on remarque que l'approximation GGA conduit à une légère surestimation du paramètre de maille par rapport à l'expérience [15]. Ceci est consistant avec la tendance générale de la GGA [16-18]. Il en est de même pour la WC-GGA avec toutefois une erreur relative beaucoup plus faible. En termes de calculs théoriques, nos résultats avec la WC-GGA sont en excellent accord avec ceux rapportés par Wei et Zunger [14], et diffèrent de ceux de Sharma et al. [13]. Pour le module de compression B_0 , on trouve une valeur en très bon accord avec la valeur rapportée dans la Réf. [13] avec une erreur relative de 3.5%.

Ceci n'est pas le cas pour B'_0 dont notre valeur obtenue diffère largement de celle calculée par Sharma et al. [13]. Vu le manque de données sur a_0 , B_0 et B'_0 pour le reste des concentrations auxquelles on aurait pu comparer nos résultats, nos valeurs calculées pour ces compositions sont des prédictions et peuvent servir de références pour des études ultérieures.

Tableau 3.1. Paramètre de maille à l'équilibre (a_0), module de compression (B_0) et la dérivée du module de compression par rapport à la pression (B'_0) du CdMnTe dans la phase B3 pour de faible concentration de Mn.

x %	a_0 (Å)			B_0 (GPa)			B'_0		
	Our work		Others	Our work		Others	Our work		Others
	GGA	WC-GGA		GGA	WC-GGA		GGA	WC-GGA	
0	6.622	6.499	6.604 ^a 6.46 ^b 6.48 ^c	35.72	42.76	37.02 ^a	5.83	4.32	3.58 ^a
3.125	6.615	6.492		36.60	43.43		4.90	5.49	
6.25	6.596	6.474		36.78	44.26		5.07	5.14	

^a Theory Ref. [13]

^b Theory Ref. [14]

^c Expt. Ref. [15]

L'on note cependant que l'introduction d'une faible quantité de Mn dans l'alliage $Cd_{1-x}Mn_xTe$ conduit à une diminution du paramètre maille et une augmentation du module de compression (Figs. 3.1 et 3.2). L'augmentation de B suggère que notre matériau devient de moins en moins compressible à mesure que l'on incorpore davantage d'atomes de Mn. Ceci pourrait être dû à la diminution de la longueur des liaisons. On note en outre que le paramètre maille calculé ne suit pas la loi de Vegard. Cette violation de la loi de Vegard a été rapporté pour plusieurs alliages semiconducteurs [19,20].

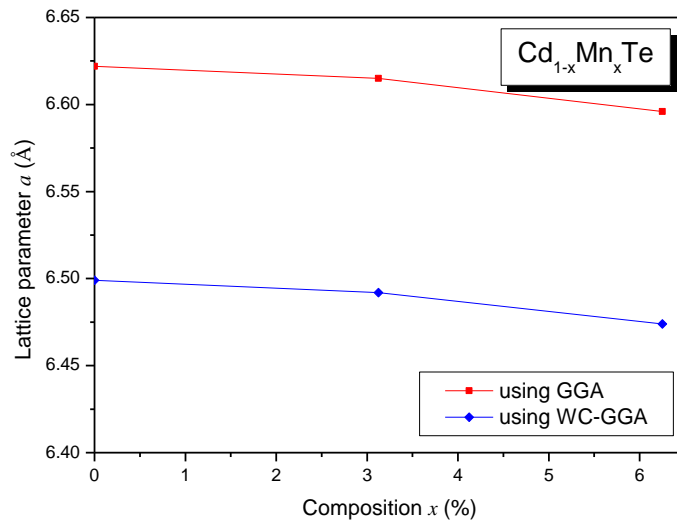


Fig.3.1. Paramètre de maille en fonction de la composition x pour $Cd_{1-x}Mn_xTe$ dans la phase B3.

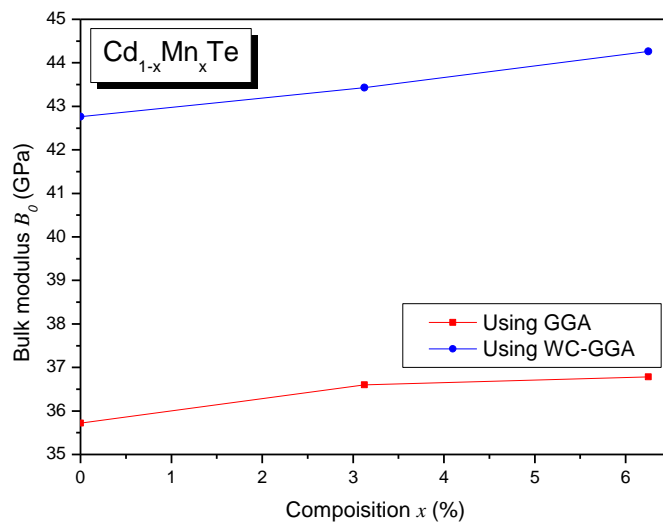


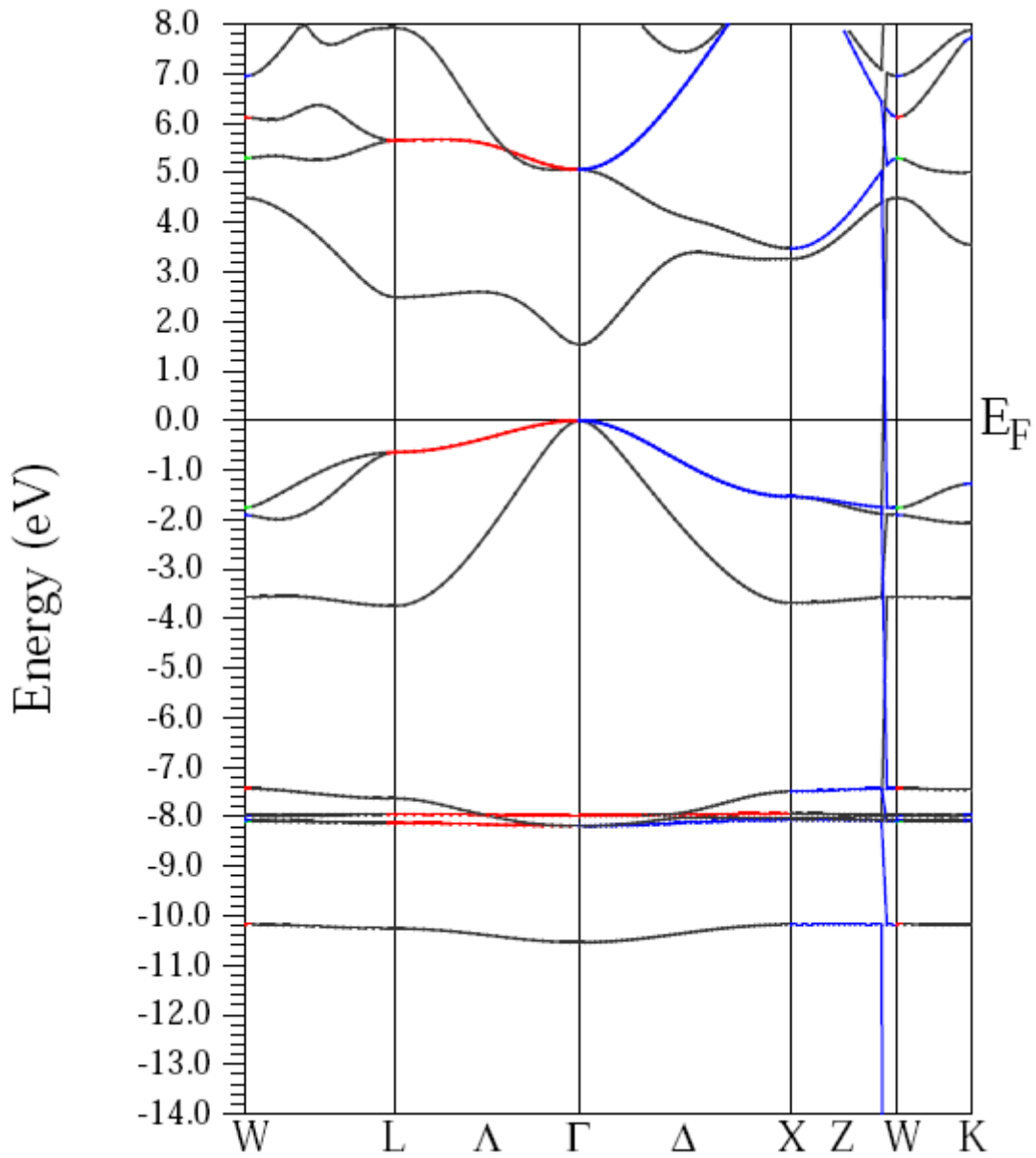
Fig.3.2. Module de compression en fonction de la composition x pour $Cd_{1-x}Mn_xTe$ dans la phase B3.

3.4. Propriétés électroniques

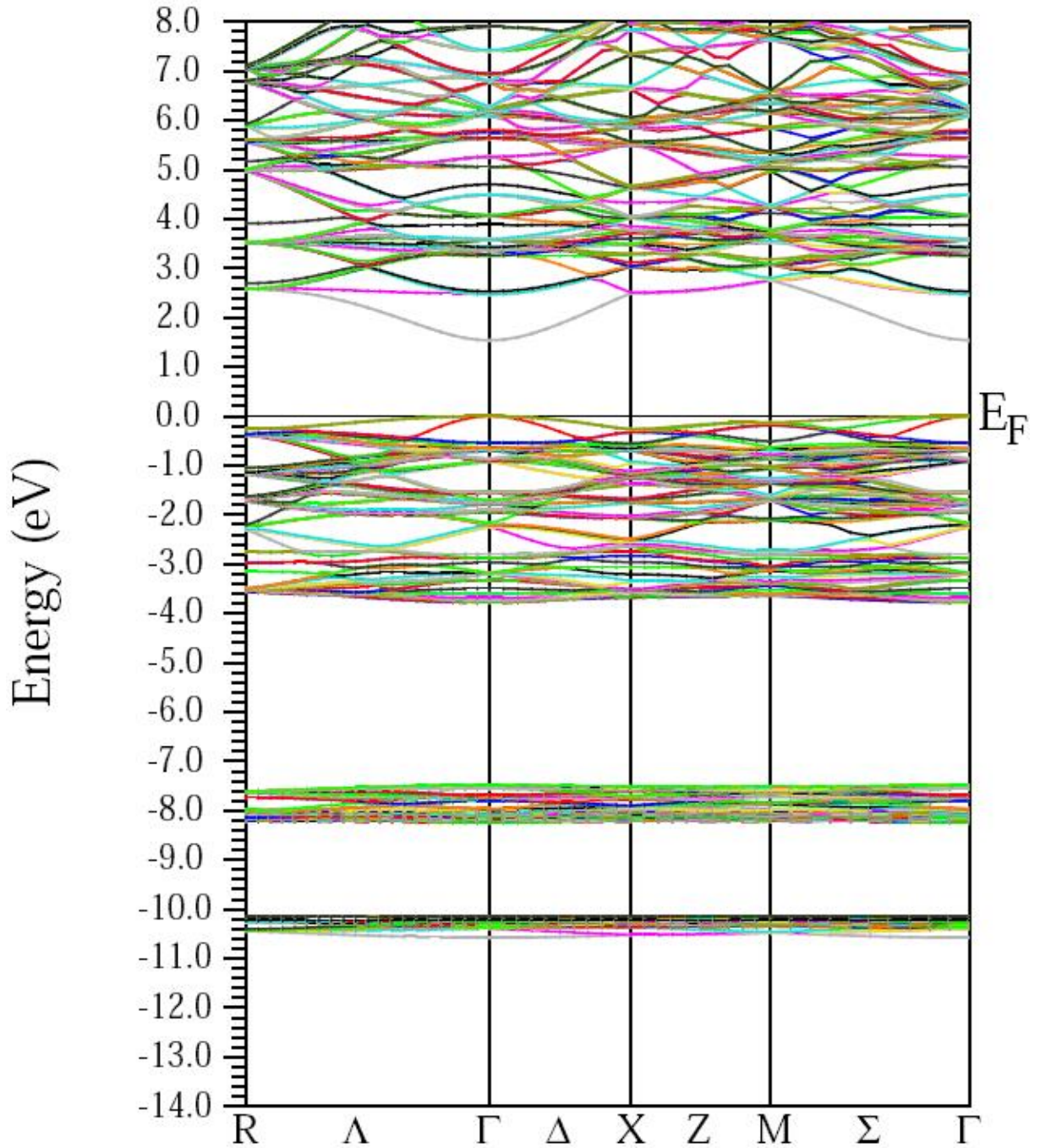
3.4.1. Structure des bandes d'énergie

La Figure 3.3 montre la structure des bandes du CdMnTe pour diverses concentrations de Mn selon des directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin. Cette structure des bandes a été calculée en utilisant l'approche mBJ-GGA et en prenant comme direction de spin (\uparrow and \downarrow) la direction de spin du Mn (direction spin \uparrow : Figs. a) et (direction spin \downarrow : Figs. b).

Pour calculer la structure des bandes comme dépendante de la polarisation de spin du matériau sous investigation, nous avons utilisé le paramètre de maille à l'équilibre pour chaque concentration dans la plage 0-6.25%. Pour le CdTe, la forme générale des bandes est similaire à celles des composés II-VI cristallisant dans la phase zinc-blende [21,22]. La bande de valence présente un comportement prévisible des combinaisons des orbitales atomiques hybrides sp^3 . Les bandes de conduction semblent plus dispersives que les bandes de valence. Ceci pourrait découler du fait que les bandes de conduction sont plus délocalisées que les bandes de valence. La valeur du gap direct (Γ - Γ) est trouvée comme égalant 1.53 eV pour le CdTe, 1.537 et 1.55 eV respectivement pour $x = 3.125$ et 6.25 % (spin up) et 1.626, 1.737 eV respectivement pour $x = 3.125$ et 6.25 % (spin down). Ces valeurs semblent raisonnables du fait que l'on a trouvé pour le CdTe un gap $E_{\Gamma}^{\Gamma} = 1.53$ eV en utilisant l'approche mBJ-GGA.

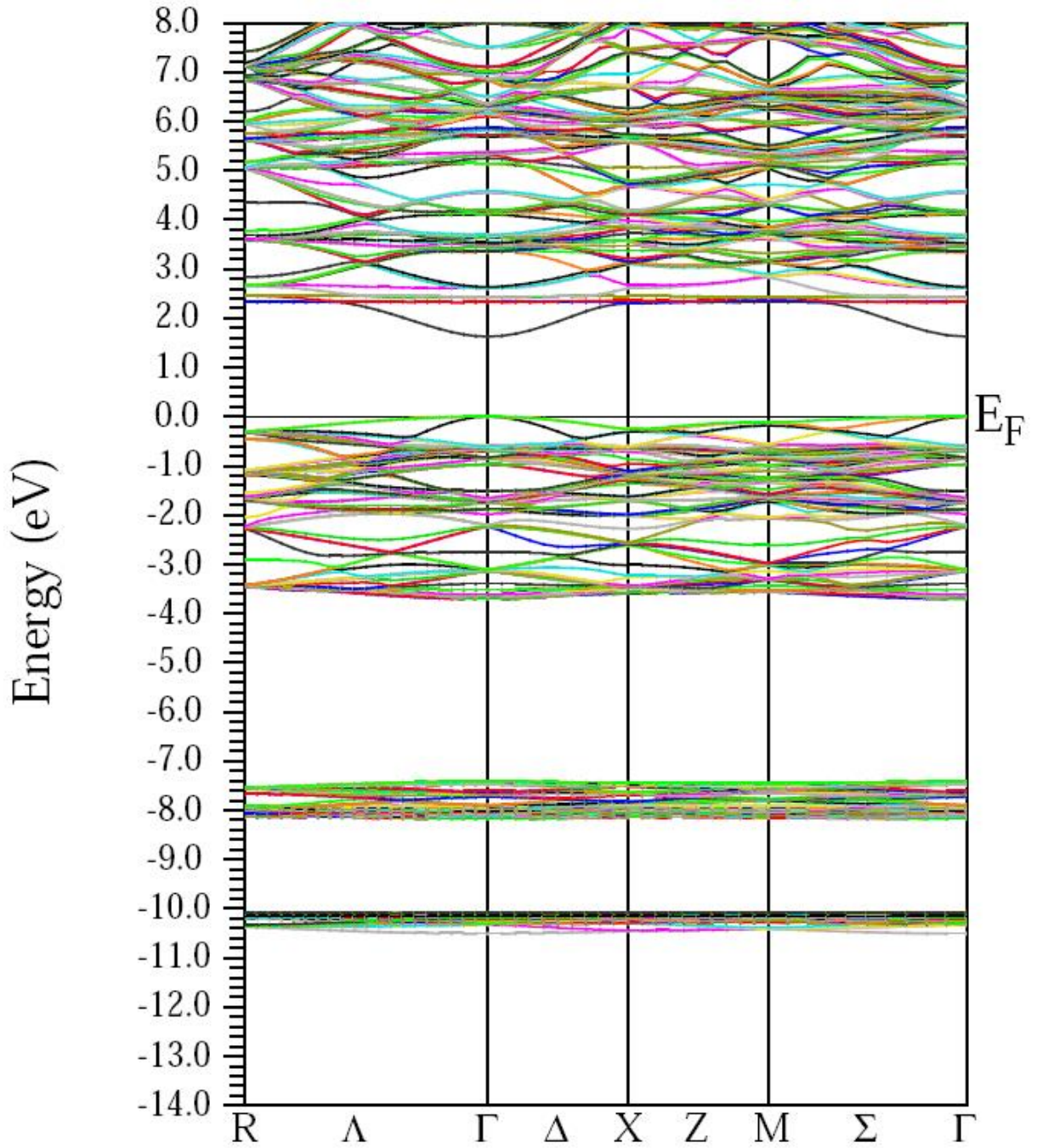


Structure des bandes d'énergie du CdTe en utilisant l'approximation mBj.



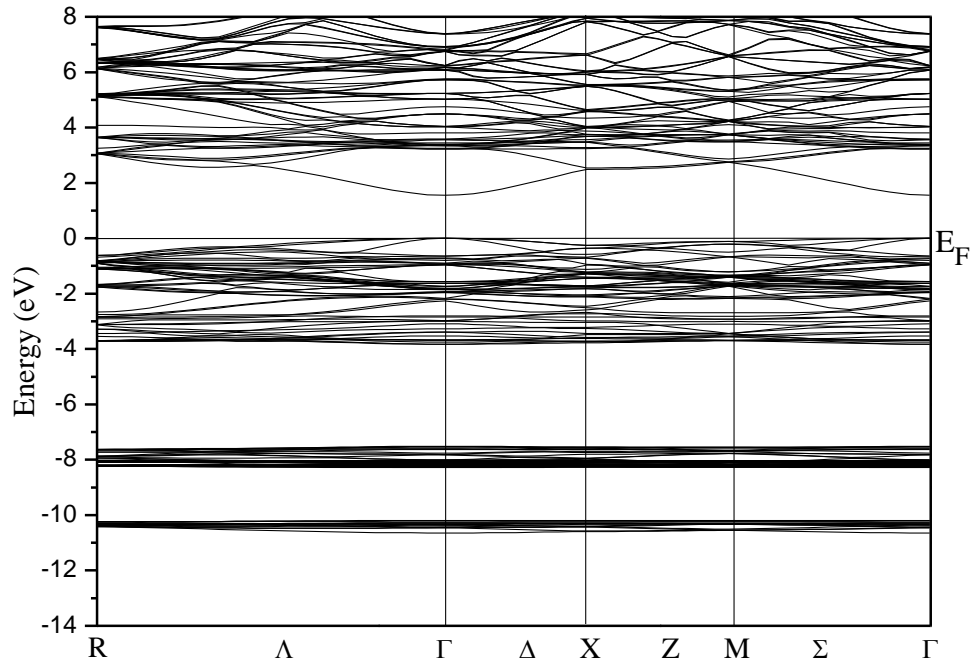
a

Structure des bandes d'énergie du Cd_{1-x}Mn_xTe (x=3.125%) (spin up)
 en utilisant l'approximation mBj.



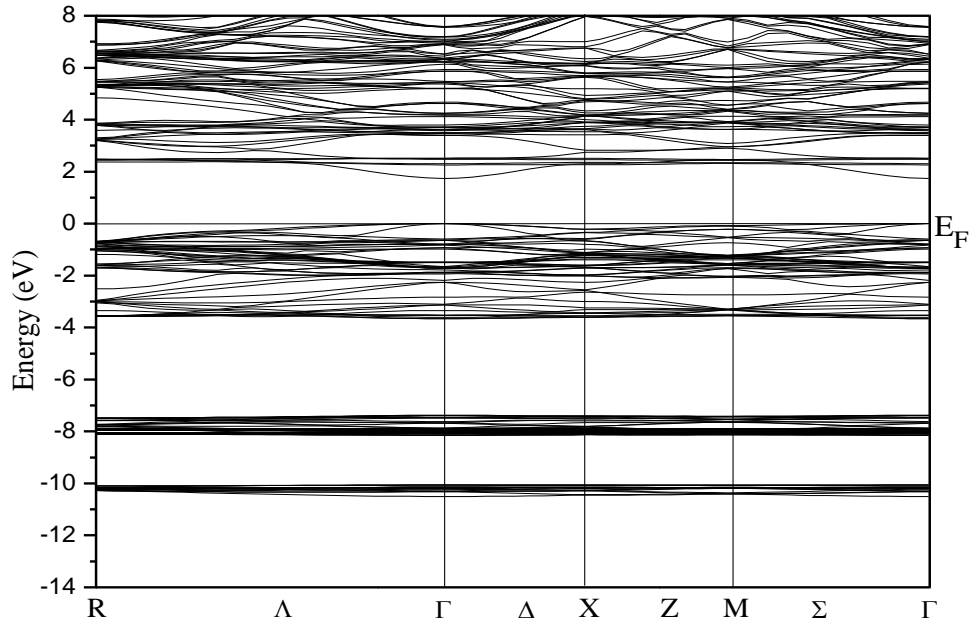
b

Structure des bandes d'énergie du Cd_{1-x}Mn_xTe (x=3.125%) (spin down)
 en utilisant l'approximation mBj.



a

Structure des bandes d'énergie du Cd_{1-x}Mn_xTe (x=6.25%) (spin up)
 en utilisant l'approximation mBj.



b

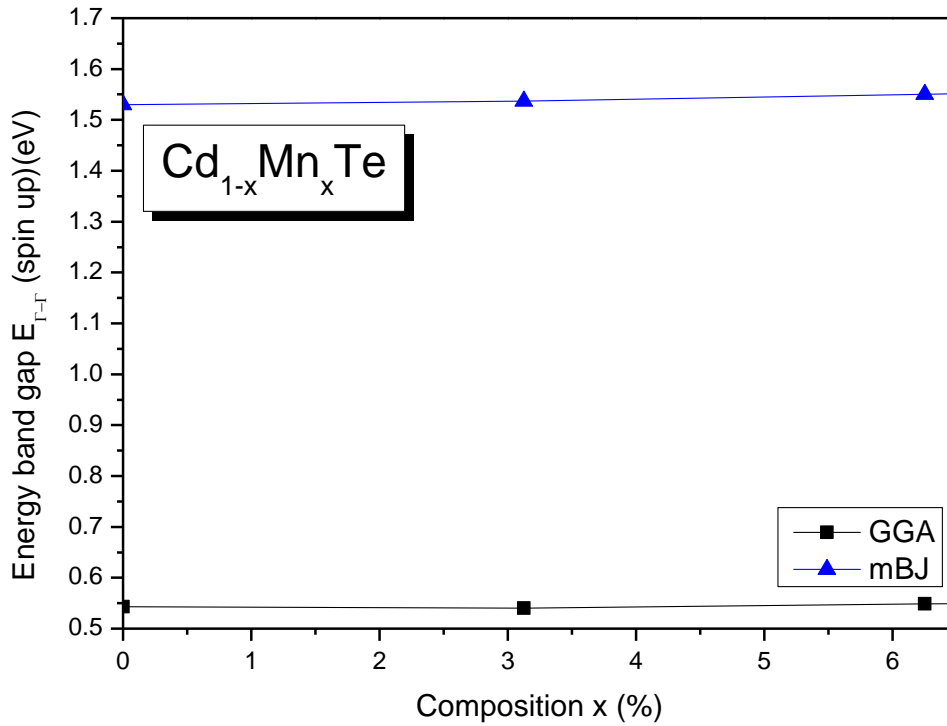
Structure des bandes d'énergie du $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($x=6.25\%$) (spin down)
en utilisant l'approximation mBj.

Fig. 3.3. Structure des bandes d'énergie du $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ pour diverses concentrations de Mn.

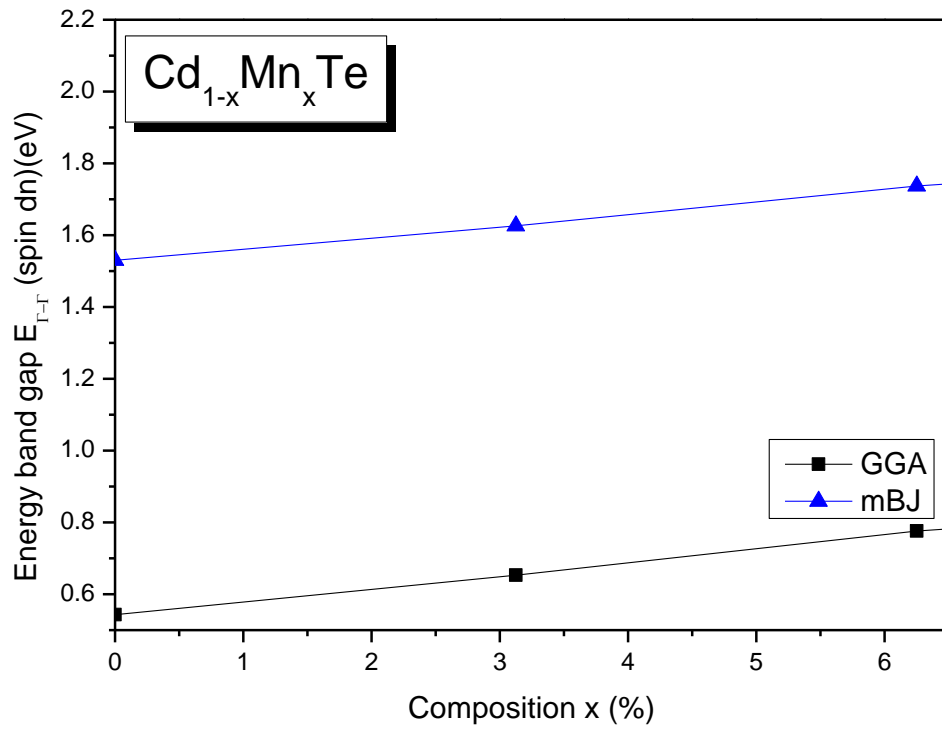
3.4.2. Gaps d'énergie

Les Figs. 3.4 (a et b) et 3.5 (a et b) représentent les gaps d'énergie E_{Γ}^{\uparrow} et E_{Γ}^{\downarrow} pour les polarisations de spin up et down en fonction de la composition x dans l'intervalle 0-6.25 %. Les différents gaps ont été calculés en utilisant les deux approximations GGA et mBJ-GGA. Le gap direct E_{Γ}^{\uparrow} augmente avec l'augmentation de la concentration de manganèse pour les deux polarisations de spin up et down avec toutefois des pentes différents. La pente correspondant à la polarisation \downarrow est plus accentuée que celle correspondant au spin \uparrow . Pour le CdTe, on trouve une valeur du gap de 0.543 eV en utilisant la GGA et de 1.53 en utilisant la mBJ-GGA. Cette dernière valeur se compare plus favorablement avec la valeur expérimentale de 1.475 eV [23] que la première. La mBJ-GGA donne donc de meilleurs résultats que la GGA qui est connue pour donner des gaps sous-estimés par rapport à l'expérimental.

Pour les autres concentrations x , nos valeurs sont des prédictions et peuvent servir de référence. Pour le gap indirect au point de haute symétrie X , E_{Γ}^X , le comportement est différent. Ce gap diminue d'abord très fortement entre les compositions 0 et 3.125 %, puis très faiblement entre les compositions 3.125 et 6.25 % pour les deux polarisations de spin \uparrow et \downarrow .

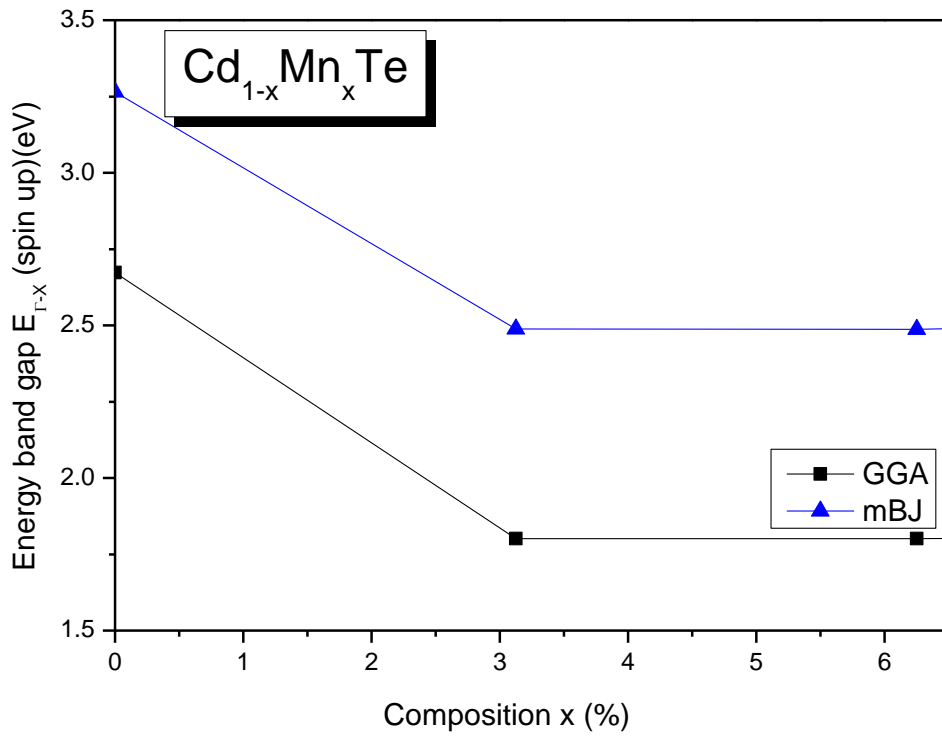


a

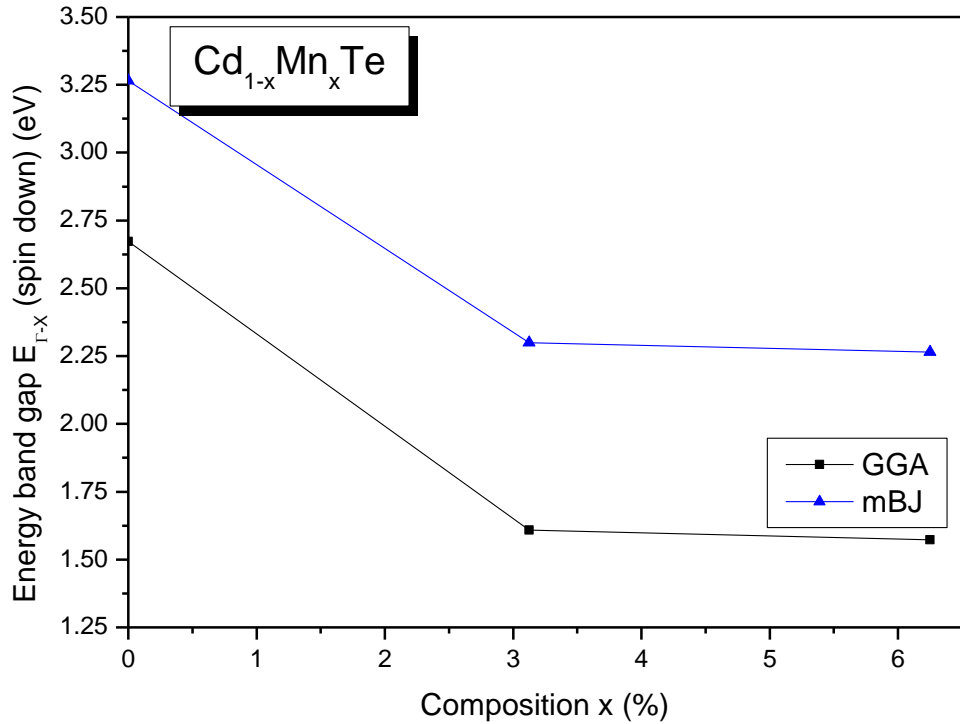


b

Fig. 3.4. Gap d'énergie E_{Γ}^{\uparrow} pour les polarisations de spin (a) up et (b) down.



a



b

Fig. 3.5. Gap d'énergie E_{Γ}^X pour les polarisations de spin (a) up et (b) down.

3.5. Propriétés optiques

3.5.1. Fonction diélectrique

Sur les Fig. 3.6 et 3.7 sont montrées les parties réelle $\epsilon_1(\omega)$ et imaginaire $\epsilon_2(E)$ de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie photonique pour le $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ à des faibles concentrations de Mn. Pour les deux quantités l'on a utilisé les deux approximations GGA et mBJ-GGA. On note la présence d'un pic principal pour chaque concentration. Ce pic est situé à 3.13, 2.97 et 2.99 eV respectivement pour $x=0, 0.03125$ et 0.06252 . L'introduction d'un supplément d'atomes de Mn résulte en un décalage de ce pic vers des énergies plus faibles.

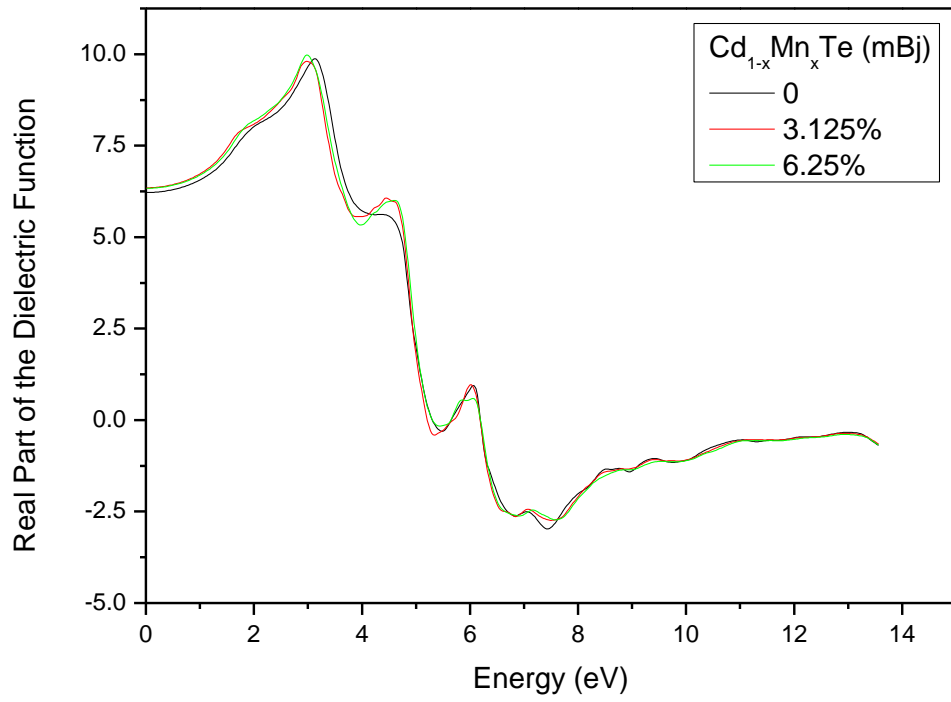
En deçà de la région du reststrahlen dans le spectre optique, la partie réelle de la fonction diélectrique peut être confondue avec la constante diélectrique statique ou de basse fréquence ϵ_0 . ϵ_0 obtenue par nos calculs est respectivement de 6.24, 6.34 et 6.35 en

utilisant la mBJ-GGA et 8.7, 8.83 et 8.95 en utilisant la GGA. Les valeurs de ϵ_0 calculée pour le CdTe sont en bon accord avec la Réf. [23].

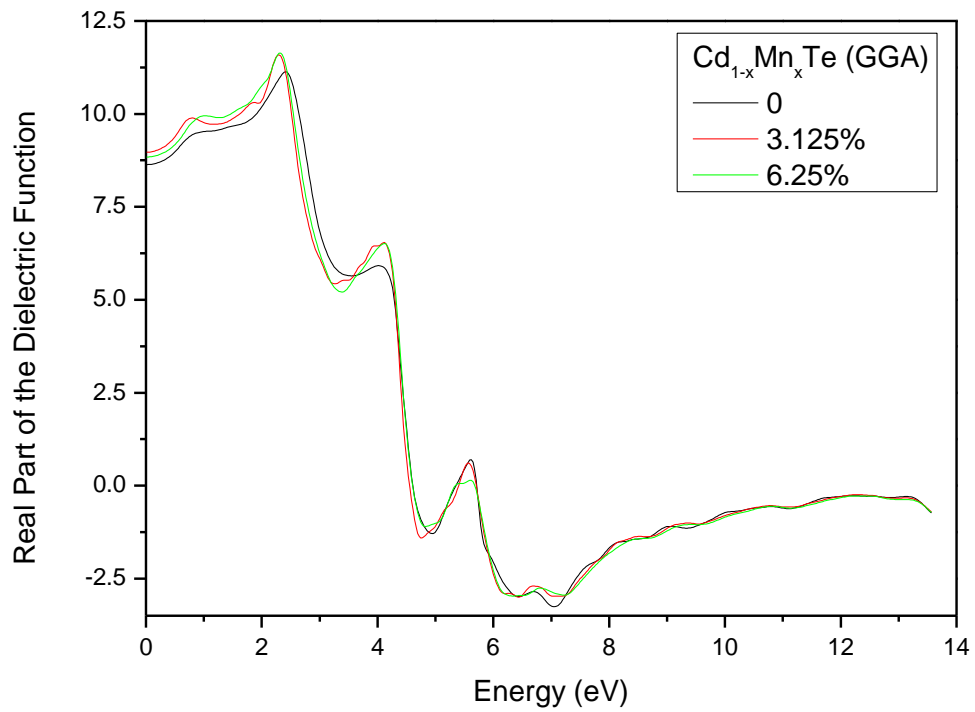
La constante optique reliant la région reststrahlen à celle infrarouge moyen est appelée la constante diélectrique de haute fréquence ϵ_∞ . Cette constante a été déterminée comme étant égale à 5.61, 5.57 et 5.27 en utilisant la mBJ-GGA et 5.61, 5.44 et 5.24 en utilisant la GGA, pour les compositions 0, 3.125 et 6.25% respectivement. Une fois de plus, ϵ_∞ (CdTe) est en bon accord avec le résultat rapporté dans [23].

La forme générale de la partie réelle de la fonction diélectrique serait celle d'un oscillateur harmonique ayant une fréquence de résonnance correspondant à 7.44, 7.59 et 7.62 eV en utilisant la mBJ-GGA et 7.03, 7.11 et 7.22 eV en utilisant la GGA, pour les compositions respectives de 0, 3.125 et 6.25%. Pour chaque composition, cette fréquence pourrait être considérée comme une propriété fondamentale du $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ représentant le niveau de séparation entre les énergies liante et antiliante.

Pour la partie imaginaire $\epsilon_2(E)$ (Fig.3.7), sa forme générale présente des similarités pour les trois concentrations de Mn 0, 3.125 et 6.25 %. La principale différence réside dans la valeur de l'énergie de transition qui est respectivement de 1.53, (1.54 \uparrow , 1.63 \downarrow) et (1.55 \uparrow , 1.74 \downarrow) eV pour $x= 0, 3.125$ et 6.25 % en utilisant la mBJ-GGA. Les pics principaux traduisant les transitions inter-bandes sont situés à 3.56, 3.45 et 3.51 eV en utilisant la mBJ-GGA et 2.88, 2.64 et 2.70 eV en utilisant la GGA, respectivement pour les concentrations 0, 3.125 et 6.25 %.

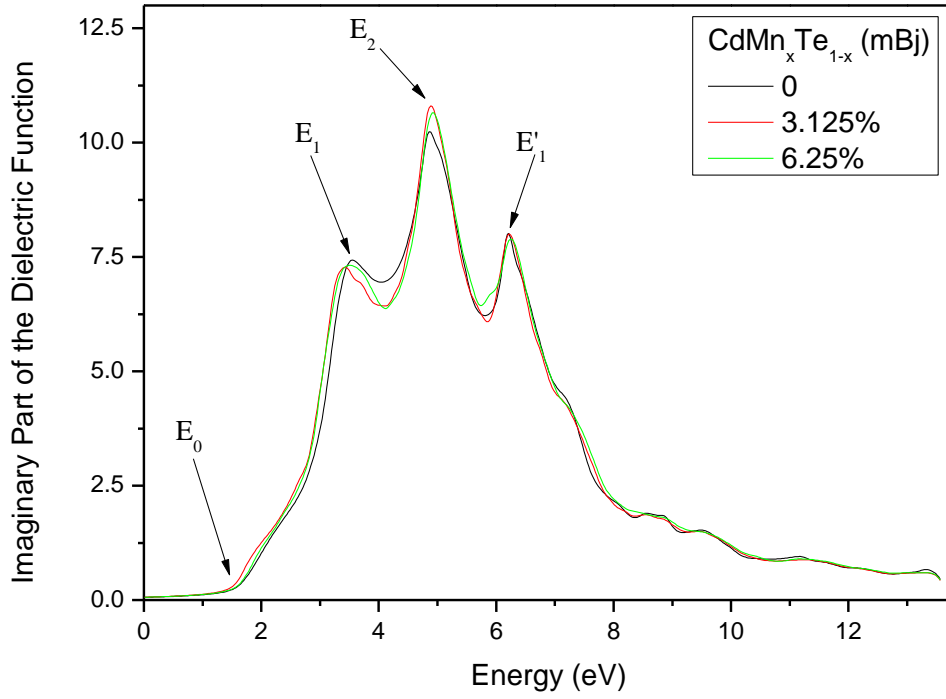


a

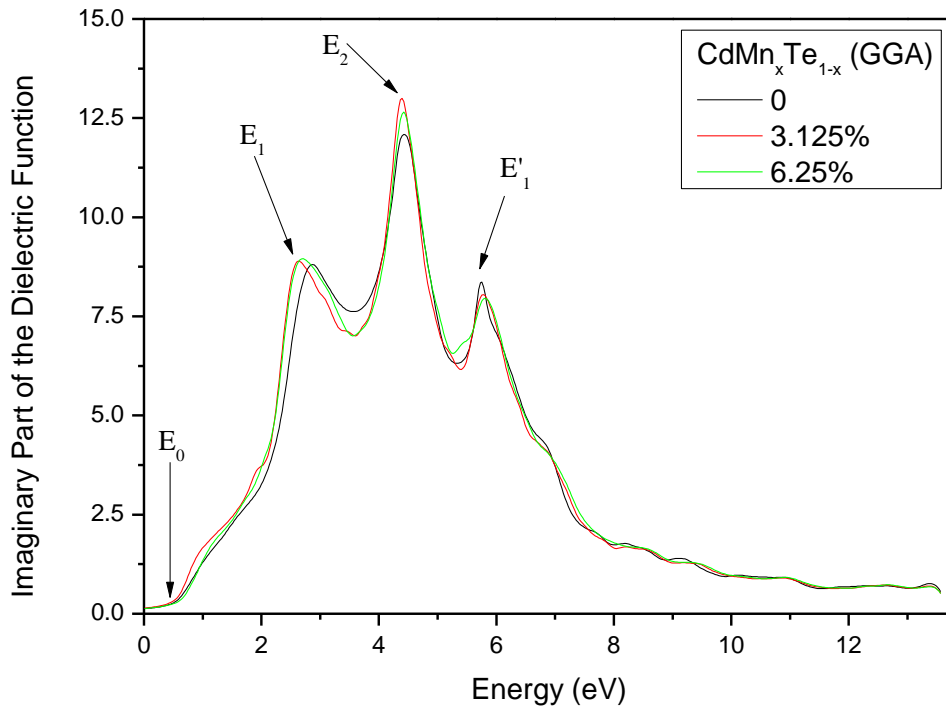


b

Fig. 3.6. Partie réelle de la fonction diélectrique en utilisant l'approximation a) mBJ-GGA et b) GGA.



a



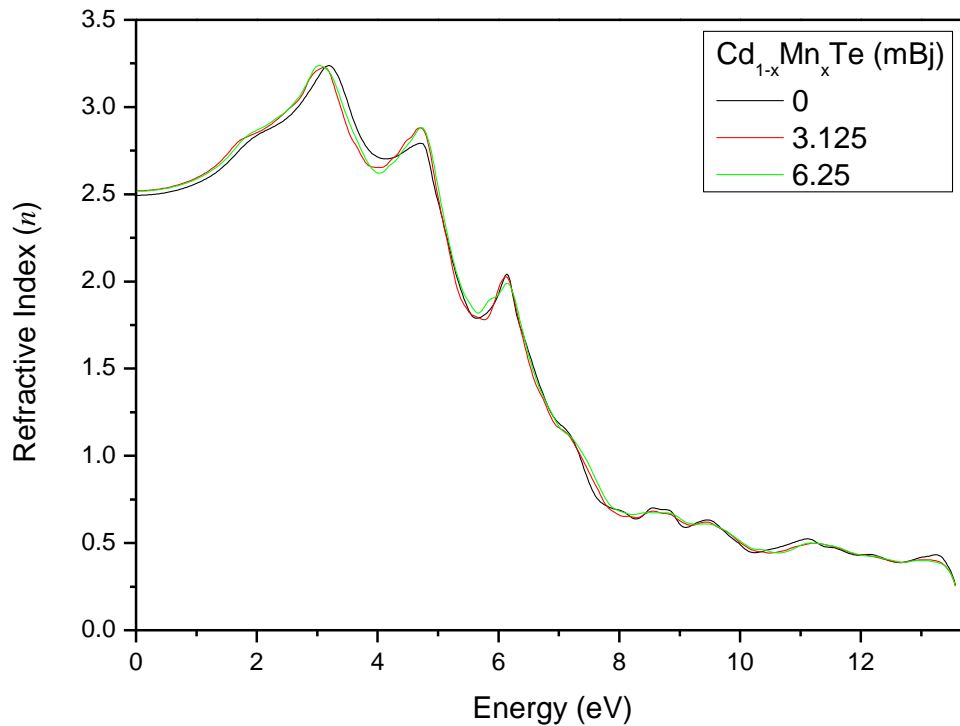
b

Fig. 3.7. Partie imaginaire de la fonction diélectrique en utilisant l'approximation a) mBJ-GGA et b) GGA.

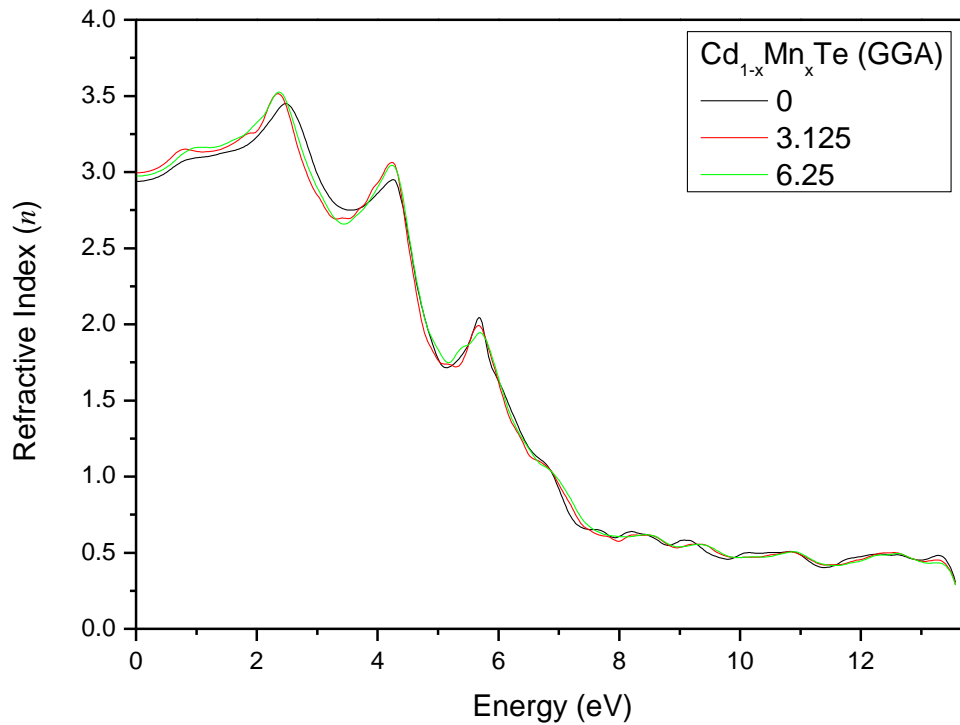
3.5.2. Indice de réfraction

Dans la conception des dispositifs optoélectroniques comme les diodes laser, les diodes électroluminescente, ou encore les cellules photovoltaïques, l'on a toujours besoin de connaître l'indice de réfraction n du matériau constituant les couches actives [24]. Ce paramètre peut être déterminé à partir de la fonction diélectrique du matériau en question. Pour le $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, on a déterminé n comme ayant les valeurs respectives 2.37, 2.36 et 2.30 en utilisant la mBJ-GGA et 2.37, 2.33 et 2.29 en utilisant la GGA pour les concentration 0, 3.125 et 6.25%.

La Fig. 3.8 représente le spectre de l'indice de réfraction. On note, pour chaque composition Mn, la présence de pics révélant des transitions excitoniques. Les pics les plus intenses dans le spectre $n(E)$ sont principalement reliés aux transitions excitoniques 2-D [19,20].



a

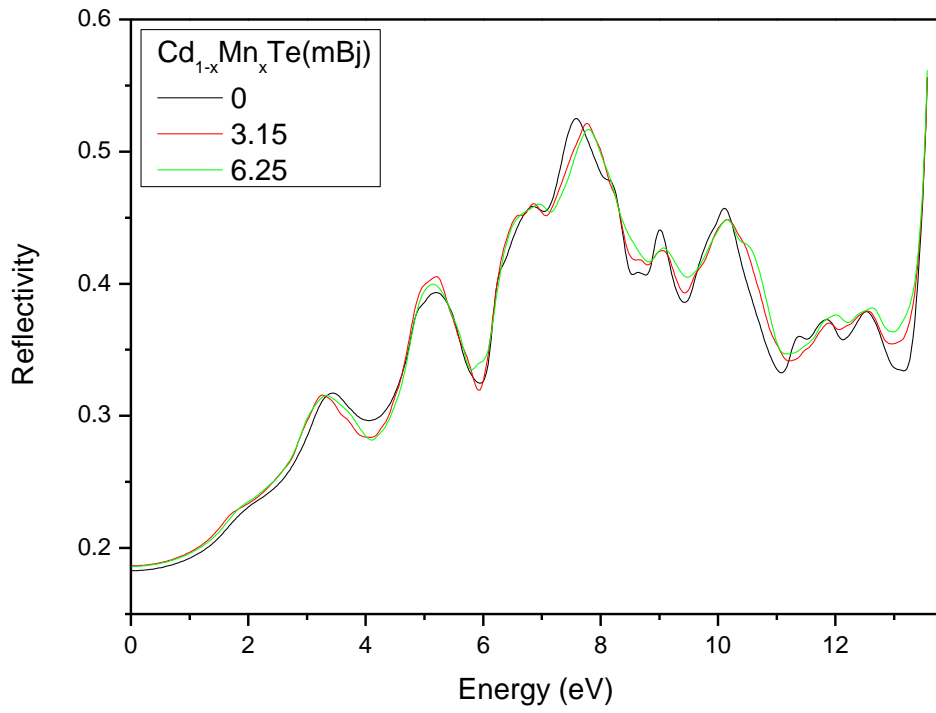


b

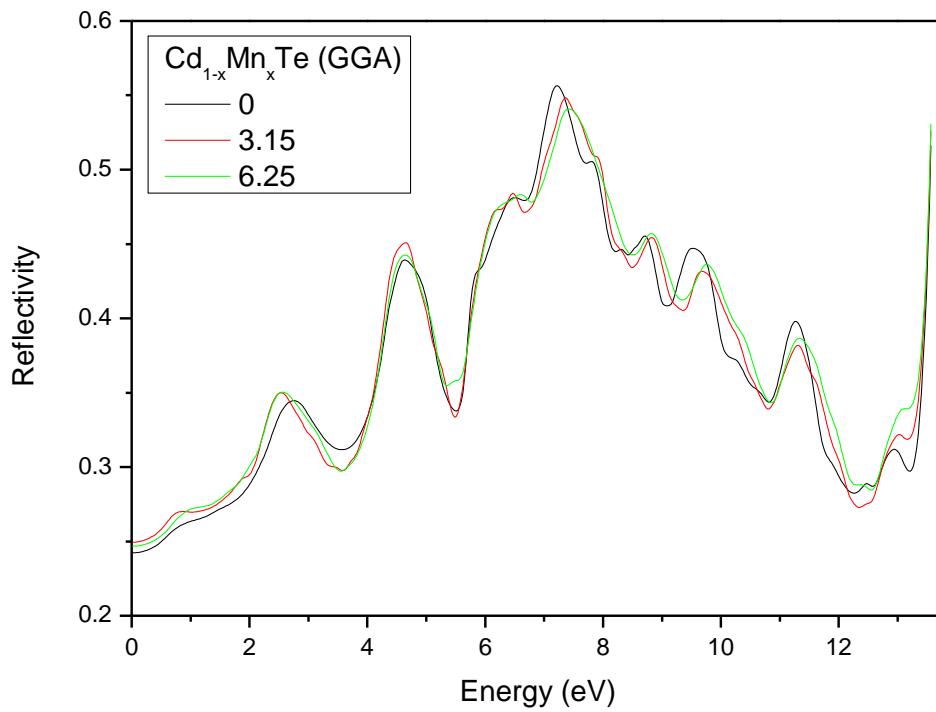
Fig. 3.8. Indice de réfraction du $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ en utilisant l'approximation
a) mBJ-GGA et b) GGA.

3.5.3. Réflectivité

La Fig. 3.9 illustre le spectre de la réflectivité (coefficient de réflexion) du $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ pour les compositions $x=0$, 3.125 et 6.25%. On remarque que d'une manière pratiquement générale, les pics ont tendance à diminuer d'intensité à mesure que la composition x augmente. D'autre part, la largeur des pics peut être reliée à la dispersion phononique qui amortirait les vibrations du réseau [19].



a



b

Fig. 3.9. Réflectivité du $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ en utilisant l'approximation a) mBJ-GGA et b) GGA.

3.5.4. Coefficient d'absorption

La capacité d'un matériau à absorber les radiations lumineuses est généralement mesurée par son coefficient d'absorption. Ce dernier constitue un paramètre indispensable lors de la conception des composants optoélectroniques tels que les cellules photovoltaïques, les photodiodes, et photodétecteurs de manière générale. La Fig. 3.10 montre la variation du coefficient d'absorption α calculé du $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ en fonction de l'énergie de photons incidents en utilisant l'approximation mBJ-GGA. Une absorption considérable est observée pour des énergies autour de 7 eV.

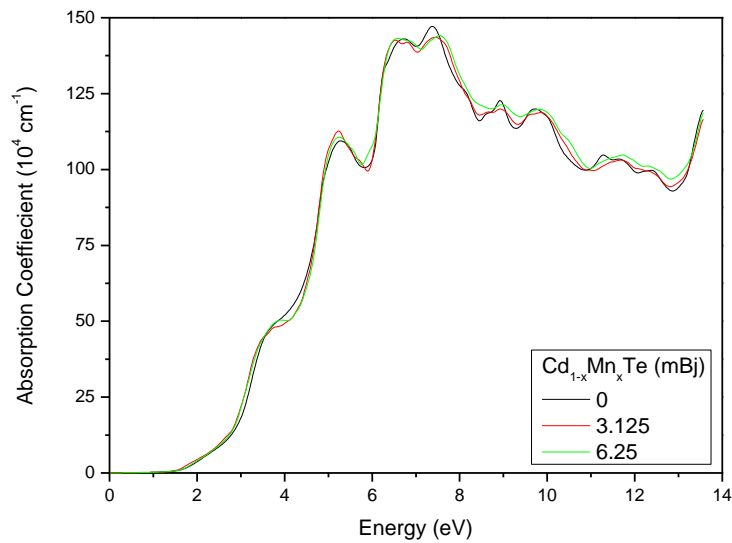


Fig. 3.10. Coefficient d'absorption du $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ en utilisant l'approximation mBJ-GGA.

3.6. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons étudié les propriétés structurales, optiques et électroniques de l'alliage ternaire $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ dans sa phase zinc-blende et pour des compositions de l'élément magnétique allant de 0 à 6.25%, ont été mené avec la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).

Les résultats obtenus seront présentés et discutés dans la conclusion générale de notre travail.

REFERENCES

- [1] R. C. Ashoori, Nature 379 (1996) 413.
- [2] H. Ohno, Science 281 (1998) 951.
- [3] M. Nirman, L. Brus, Accounts of chemical research 32 (1999) 407.
- [4] S. A. Wolf, D. D. Awschalom, R. A. Buhrman, J. M. Daughton, S. von Molnár, M. L. Roukes, A. Y. Chtchelkanova, D. M. Treger, Science 294 (2001) 1488.
- [5] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136 (1964) 864.
- [6] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. A 140 (1965) 1133.
- [7] J.C. Slater, Adv. Quant. Chem. 1 (1994) 5564.
- [8] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
- [9] Z. Wu, R.E. Cohen, Phys. Rev. B 73 (2006) 235116.
- [10] [10] F. Tran, P. Blaha, Phys. Rev. Lett. 102 (2009) 226401.
- [11] H.J. Monkhorst, L.D. Pack, Phys. Rev. B 13 (1976) 5188.
- [12] F.D. Murnaghan, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 30 (1944) 244.
- [13] S. Sharma, N. Devi, U. P. Verma, P. RajaRam, Physica B 406 (2011) 4547.
- [14] S. H. Wei, A. Zunger, Phys. Rev. B 35 (1987) 2340.
- [15] O. Madelung, M. Schulz, H. Weiss, Landolt-Borstein (Eds.), Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, vol.17, Springer, Berlin, 1982
- [16] A. Gueddim, N. Bouarissa. A. Villesuzanne, Optik - International Journal for Light and Electron Optics 124, Issue 17 (2013)2670.
- [17] A. Gueddim, N. Bouarissa, A. Villesuzanne, Comput. Mater. Sci. 48 (2010) 490.
- [18] A. Gueddim, N. Fakroun, N. Bouarissa, A. Villesuzanne, Mater. Chem.Phys. 18 (2009) 427, and references cited therein.
- [19] A. Gueddim, S.Zerroug, N.Bouarissa, Philosophical Magazine, 2015
<http://dx.doi.org/10.1080/14786435.2015.1073401>
- [20] S. Zerroug, A. Gueddim, M. Ajmal Khan, N. Bouarissa, Superlattices and Microstructures 53 (2013) 155.
- [21] S.B. Zhang, M.L. Cohen, Phys. Rev. B 35 (1987) 7604.
- [22] M.L. Cohen, J.R. Chelikowsky, Electronic Structure and Optical Properties of Semiconductors, Springer, Berlin, 1988.

- [23] Springer Handbook of Condensed Matter and Materials Data, W.Martienssen and H. Warlimont Eds., Springer, 2005.
- [24] M. Quillec, Materials for optoelectronics, Boston, MA/ Kluwer 1996.

CONCLUSION

L'objectif que nous nous étions fixés au début de ce travail et qui consistait en l'étude théorique, dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), des propriétés fondamentales du $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, dans la phase zinc-blende, et leur dépendance de la composition du Mn dans l'intervalle 0-6.25% ont été pleinement atteints. En effet, nous avons examiné les propriétés structurales à savoir le paramètre de maille à l'équilibre, le module de compression et la dérivée par rapport à la pression du module de compression du matériau d'intérêt en utilisant les approximations GGA et WC-GGA. Sur la base des propriétés structurales obtenues, nous avons ensuite calculé les propriétés optoélectroniques du $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ comme les différents gaps d'énergie direct et indirect, la fonction diélectrique avec ses parties réelle et imaginaire, l'indice de réfraction, la réflectivité ainsi que le coefficient d'absorption en utilisant les approximations GGA et mBJ-GGA.

Les principaux résultats obtenus peuvent être résumés comme suit :

Propriétés structurales

- Le paramètre de maille à l'équilibre a été calculé en utilisant l'approximation GGA. Comparé à l'expérimental, ce paramètre est surestimé comme on pouvait le prévoir.
- Le paramètre de maille de notre alliage $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ viole la loi de Vegard comme on l'a rapporté pour les alliages $\text{ZnTe}_{1-x}\text{O}_x$ et $\text{ZnS}_{1-x}\text{O}_x$. Un fit de notre paramètre de maille pour la composition x variant de 0 à 0.0625 est donné par :

$$a_{GGA}(\text{Å}) = -6.144x^2 - 0.032x + 6.22 \quad \text{et} \quad a_{WC-GGA}(\text{Å}) = -5.632x^2 - 0.048x + 6.499$$

- La diminution du paramètre de maille du $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ lorsque la composition x augmente de 0 à 1 signifie la diminution de la longueur des liaisons chimiques qui se traduit par l'augmentation du module de compression B_0

exprimant une augmentation de la dureté de notre matériau. Un fit quadratique de B_0 donne :

$$B_{0GGA} \text{ (GPa)} = -358.4 x^2 + 39.36x + 35.72 \text{ et } B_{0WC-GGA} \text{ (GPa)} = 81.92x^2 + 18.88x + 42.76$$

Propriétés optoélectroniques

Gaps d'énergie

- Le gap direct E_{Γ}^I de notre matériau augmente avec l'augmentation de la concentration de manganèse pour les deux polarisations de spin up et down avec toutefois des pentes différents.
- Pour le CdTe, on trouve une valeur du gap de 0.543 eV en utilisant la GGA et de 1.53 en utilisant la mBJ-GGA. Cette dernière valeur se compare plus favorablement avec la valeur expérimentale de 1.475 eV [1] que la première.
- Notre matériau $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ demeure à gap direct quelque soit la composition x dans l'intervalle 0-0.0625.
- La mBJ-GGA donne de meilleurs résultats que la GGA qui est connue pour donner des gaps sous-estimés par rapport à l'expérimental.
- Le gap indirect E_{Γ}^X diminue d'abord très fortement entre les compositions 0 et 3.125 %, puis très faiblement entre les compositions 3.125 et 6.25 % pour les deux polarisations de spin \uparrow et \downarrow .

Fonction diélectrique

- L'on note pour chaque concentration x , la présence d'un pic principal. Ce pic est situé autour de 3.13, 2.97 et 2.99 eV pour des compositions respectives de 0, 3.125 et 6 %.
- L'introduction d'un supplément d'atomes de Mn résulte en un décalage de ce pic vers des énergies plus faibles.
- La constante diélectrique statique ϵ_0 par nos calculs est respectivement de 6.24, 6.34 et 6.35 en utilisant la mBJ-GGA et 8.7, 8.83 et 8.95 en utilisant la GGA. Les valeurs de ϵ_0 calculée pour le CdTe sont en bon accord avec la Réf. [1].
- La constante diélectrique de haute fréquence ϵ_{∞} a été déterminée comme étant égale à 5.61, 5.57 et 5.27 en utilisant la mBJ-GGA et 5.61, 5.44 et 5.24 en utilisant la GGA pour les compositions 0, 3.125 et 6.25%

respectivement. ϵ_{∞} (CdTe) est en bon accord avec le résultat rapporté dans [1].

- La forme générale de la partie réelle de la fonction diélectrique serait celle d'un oscillateur harmonique ayant une fréquence de résonance correspondant à 7.44, 7.59 et 7.62 eV en utilisant la mBJ-GGA et 7.03, 7.11 et 7.22 eV en utilisant la GGA pour les compositions respectives de 0, 3.125 et 6.25%.
- Les pics principaux du spectre de ϵ_i traduisant les transitions inter-bandes sont situés à 3.56, 3.45 et 3.51 eV en utilisant la mBJ-GGA et 2.88, 2.64 et 2.70 eV en utilisant la GGA, respectivement pour les concentrations 0, 3.125 et 6.25 %.

Indice de réfraction

- Le spectre de l'indice de réfraction a été calculé. Nos valeurs obtenues sont de 2.37, 2.36 et 2.30 en utilisant la mBJ-GGA et 2.37, 2.33 et 2.29 en utilisant la GGA pour les concentrations 0, 3.125 et 6.25%.
- On note, pour chaque composition Mn, la présence de pics révélant des transitions excitoniques. Les pics les plus intenses dans le spectre $n(E)$ sont principalement reliés aux transitions excitoniques 2-D [2,3].

Réflexivité

- D'une manière pratiquement générale, les pics ont tendance à diminuer d'intensité à mesure que la composition x augmente. D'autre part, la largeur des pics peut être reliée à la dispersion phononique qui amortirait les vibrations du réseau [3].

Coefficient d'absorption

- Le coefficient d'absorption en accord avec la réflectivité présente une zone de forte absorption considérable est observée pour des énergies autour de 7 eV.

Généralement, un bon accord est généralement observé entre nos résultats concernant le CdTe dans la phase zinc-blende et ceux, théoriques et/ou expérimentaux, d'autres auteurs. Quant au système $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, nos résultats sont donc des prédictions et peuvent

servir de référence vu le manque de rapports sur ce système avec les compositions réalistiques considérées dans notre travail.

REFERENCES

- [1] Springer Handbook of Condensed Matter and Materials Data, W.Martienssen and H. Warlimont Eds., Springer, 2005.
- [2] A. Gueddim, S.Zerroug, N.Bouarissa, Philosophical Magazine, 2015
<http://dx.doi.org/10.1080/14786435.2015.1073401>
- [3] S. Zerroug, A. Gueddim, M. Ajmal Khan, N. Bouarissa, Superlattices and Microstructures 53 (2013) 155.